

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA



Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica

Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali

TESI DI LAUREA

**Caratterizzazione tramite tecniche
termogravimetriche della componente
organica del particolato atmosferico**

Relatori:

Prof. Dott. Leonardo Tognotti

Prof. Ing. Luigi Petarca

Prof. Ing. Mauro Bartolozzi

Candidato:

Pierlorenzo Bellino

ANNO ACCADEMICO 2003/2004

INDICE

1. INTRODUZIONE

1.1 Il particolato e l'ambiente	1
1.2 Il particolato e la salute	2
1.3 Quadro normativo	3
1.4 Obiettivi	5

2. IL PM10

2.1. Caratteristiche generali	7
2.2 Componente organica del aerosol	11
2.3. Carbonio elementare	12
2.3.1. Formazione di fuliggine e carbonio elementare	12
2.3.2. Sorgenti emissive di carbonio elementare	14
2.3.3. Concentrazioni ambientali per il carbonio elementare	15
2.3.4. Distribuzione delle dimensioni per il Carbonio Elementare	15
2.3.5. Grado di miscelamento del EC nel aerosol	16
2.3.6. Chimica eterogenea delle particelle carboniose	17
2.4. Carbonio Organico	17
2.4.1. Concentrazioni del carbonio organico nel aerosol atmosferico	17
2.4.2. Carbonio Organico primario e secondario	18
2.4.3. Carbonio Organico Primario	19
2.4.3.1. Sorgenti	19
2.4.3.2. Composizione Chimica	19
2.4.4. Carbonio Organico Secondario	21
2.4.4.1. Panoramica sui meccanismi di formazione	21

2.4.4.2 Assorbimento ripartizione tra gas e particella dei composti organici	21
2.4.4.3 Gas Precursori	22
2.5 Effetti sulla salute e sull'ambiente	22

3. PM10 E MODELLISTICA

3.1 Modelli per Aerosol	28
3.2 I meccanismi chimici nei modelli di qualità dell'aria	28
3.3 La modellazione dell'aerosol atmosferico	36
3.4 Nucleazione	38
3.5 Condensazione	38
3.6 Trasferimento di massa gas-particella	38
3.7 Sostanze inorganiche	39
3.8 Sostanze organiche	40
3.9 Chimica in fase gassosa	40
3.10 Chimica in fase acquosa	40
3.11 PM organiche	41

4. METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI DEL PM10 ORGANICO

4.1 Metodi di campionamento	43
4.1.1 Il campionatore EPA	45
4.1.2. Campionamento ad alto volume	47
4.1.3 Strumentazione di ricerca	48
4.1.3.1 RAAS (Chemical Speciation Sampler)	49
4.1.3.2 RAMS (real-time-ambient-mass-sampler)	49
4.1.3.3 Boss- W Boss	50
4.1.3.4 VAPS (Versatile Air Pollution Sampler)	51
4.2 Metodi di analisi e caratterizzazione del PM10	51
4.2.1 Variazioni stagionali e giornaliero del PM	51

4.2.2 Caratterizzazione tramite spettroscopia infrarossa	53
4.2.3 Metodi di caratterizzazione EC ed OC	54
4.2.4 Tecniche sviluppate da ricercatori mostrate al round robin di Vienna 2001	60
4.2.5 Identificazione degli IPA (idrocarburi policiclici aromatici)	62
4.2.6. Identificazione di Composti inorganici e macromolecolari nel PM	64
4.2.7 Stima del carbonio contemporaneo e fossile	67
4.2.8 Identificazione del carbonio grafítico attraverso la conducibilità	69
4.2.9. Stima del Carbonio Organico Secondario	70
4.2.10 Metodi termici	71
4.2.11 Incertezza nei metodi termici dovuta al fenomeno di charring	75

5. STRUMENTI E PROCEDURE

5.1 Strumenti Analisi termiche	78
5.1.1 Sistema di analisi termica METTLER TA Q 500.	78
5.2 Schema procedura	81
5.2.1 Raccolta e preparazione campioni	81
5.2.2 Parametri operativi TGA	83
5.2.3 Scansione termica a 960°C	85
5.2.4 Effetto sul bianco	87
5.2.5 Incertezza e ripetibilità dell'esperimento	88
5.2.6 Risultati Analisi termogravimetriche	91
5.2.6.1 Eliminazione dell'effetto bianco	91
5.2.6.2 Risultato termogravimetrie	93
5.2.6.3 Elaborazione nuovi profili termici per la caratterizzazione del PM10	94
5.2.7 Stima EC, OC ed altre classi.	96

6. CAMPAGNA DI CAMPIONAMENTO E RISULTATI

6.1. Campionamenti alto volume per il PM10 (ARPAT)	98
--	----

6.2. Caratterizzazione e ubicazione dei siti di monitoraggio (ARPAT-UNIFI)	98
6.3. Risultati del campionamento	99
6.4. Campionamenti a basso volume ad Ingegneria ed ITI	102
6.5. Applicazione del metodo di analisi	105

7. DISCUSSIONE

7.1 Conclusioni	113
-----------------	-----

8. BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA	115
--------------	-----

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 Il particolato e l'ambiente

Il particolato rappresenta uno degli inquinante a maggiore impatto ambientale nelle aree urbane, tanto da indurre, in caso di superamento dei valori di attenzione, le autorità competenti a disporre dei blocchi del traffico per ridurre il fenomeno.

Le particelle sospese sono sostanze allo stato solido o liquido che, a causa delle loro piccole dimensioni, restano sospese in atmosfera per tempi più o meno lunghi; le polveri totali sospese o PTS vengono anche indicate come PM (Particulate Matter).

Questo può essere costituito da diverse sostanze: sabbia, ceneri, polveri, fuliggine, sostanze silicee di varia natura, sostanze vegetali, composti metallici, fibre tessili naturali e artificiali, sali, elementi come il carbonio o il piombo, ecc..

Il PM₁₀, che ha destato molto interesse da parte delle autorità mediche e scientifiche negli ultimi tempi, è la frazione più piccola di tali particelle; precisamente sono tutte le particelle con diametro aereodinamico (si intende il diametro di una particella equivalente sferica con stesso peso e stessa densità) inferiore ai dieci micrometri. Allo stesso modo il PM_{2.5}, anch'esso importante dal punto di vista tossicologico, ha dimensioni inferiori ai 2.5 micrometri. Tornando all'origine del particolato, possiamo dire che esso è comunque presente in ambiente incontaminato, seppure in concentrazioni modeste, innocue per gli organismi viventi. Nelle zone urbanizzate invece le concentrazioni aumentano considerevolmente, specie per quanto riguarda il PM₁₀; cambia la "forma" e la composizione delle singole particelle, le quali sono ricche di composti organici carboniosi, residui di combustione altamente tossici e cancerogeni.

È un inquinante a grande impatto in quanto va ad influenzare il clima, la vegetazione, ha effetti degradativi su materiali e soprattutto effetti nocivi sulla salute umana.

Il particolato agisce sulla biosfera provocando una diminuzione della visibilità atmosferica; allo stesso tempo diminuisce anche la luminosità assorbendo o riflettendo

la luce solare. Negli ultimi 50 anni si è notata una diminuzione della visibilità del 50%, ed il fenomeno risulta tanto più evidente quanto più ci si avvicina alle grandi aree abitative ed industriali. Le polveri sospese favoriscono la formazione di nebbie e nuvole, costituendo i nuclei di condensazione attorno ai quali si condensano le gocce d'acqua, favorendo così il verificarsi dei fenomeni delle nebbie e delle piogge acide, che comportano effetti di erosione e corrosione dei materiali e dei metalli di cui influenza le caratteristiche elettrochimiche, facilitando fenomeni di corrosione.

Il particolato inoltre danneggia i circuiti elettrici ed elettronici, insudicia gli edifici e le opere d'arte e riduce la durata dei tessuti. Le polveri (ad esempio quelle emesse dai cementifici), possono depositarsi sulle foglie delle piante e formare così una patina opaca che, schermando la luce, ostacola il processo della fotosintesi, oppure raggiungendo il suolo va ad alterare gli equilibri geochimici del ciclo dei nutrienti, dando anche fenomeni di eutrofizzazione.

Gli effetti del particolato sul clima della terra sono invece piuttosto controversi. Sicuramente comporta una diminuzione della temperatura terrestre per un effetto di riflessione e schermatura della luce solare, in ogni caso tale azione è comunque mitigata dal fatto che le particelle riflettono anche le radiazioni infrarosse provenienti dalla terra. E' stato dimostrato che negli anni immediatamente successivi alle più grandi eruzioni vulcaniche di tipo esplosivo (caratterizzate dalla emissione in atmosfera di un'enorme quantità di particolato) sono seguiti degli anni con inverni particolarmente rigidi. Alcune ricerche affermano che un aumento di 4 volte della concentrazione del particolato in atmosfera comporterebbe una diminuzione della temperatura globale della terra pari a 3.5°C.

1.2 Il particolato e la salute

È nota già da tempo la pericolosità delle polveri sottili nei confronti dell'uomo e dell'ambiente; infatti sono stati effettuati studi che dimostrano l'esistenza di un collegamento tra una alta concentrazione di PM₁₀ e un aumento dei casi di malattie respiratorie più o meno gravi, di intossicazioni e soprattutto di cancro.

L'apparato respiratorio dell'organismo umano è strutturato in modo tale da funzionare come "filtro" nei confronti dei corpi estranei; mediante meccanismi ad impatto inerziale, i vari organi riescono a separare gran parte della frazione di polveri di

grande dimensione; essi sono invece inefficaci nei confronti delle particelle più piccole che riescono a raggiungere la parte più interna dell'apparato respiratorio.

A prescindere dalla tossicità, le particelle che possono produrre degli effetti indesiderati sull'uomo sono sostanzialmente quelle di dimensioni più ridotte, infatti nel processo della respirazione le particelle maggiori di 15 micron vengono generalmente rimosse già dal naso. Il particolato che si deposita nel tratto superiore dell'apparato respiratorio (cavità nasali, faringe e laringe) può generare vari effetti irritativi come l'infiammazione e la secchezza del naso e della gola; tutti questi fenomeni sono molto più gravi se le particelle hanno assorbito sostanze acide (come il biossido di zolfo, gli ossidi di azoto, ecc.).

Per la particolare struttura delle particelle ed in particolare a causa della loro elevata area superficiale, queste possono adsorbire ed assorbire dall'aria sostanze chimiche (anche cancerogene); trascinandole nei tratti respiratori e prolungandone i tempi di residenza ne accentuano gli effetti. Le particelle più piccole penetrano nel sistema respiratorio a varie profondità e possono trascorrere lunghi periodi di tempo prima che vengano rimosse, per questo sono le più pericolose, in quanto arrivano a raggiungere gli alveoli e quindi le interazioni sangue aria. Queste polveri aggravano le malattie respiratorie croniche come l'asma, la bronchite e l'enfisema.

Le persone più vulnerabili sono gli anziani, gli asmatici, i bambini e chi svolge un'intensa attività fisica all'aperto, sia di tipo lavorativo che sportivo.

Nei luoghi di lavoro più soggetti all'inquinamento da particolato l'inalazione prolungata di queste particelle può provocare reazioni fibrose croniche e necrosi dei tessuti che comportano una broncopolmonite cronica accompagnata spesso da enfisema polmonare.

Gli studi su questi disturbi necessitano di continue misure dei livelli di PM10, in modo da poter valutare con precisione l'esposizione, ponendo dei limiti di rischio ed inoltre risulterebbe molto utile anche conoscere i suoi diversi componenti per permettere valutazioni tossicologiche.

1.3 Quadro normativo

A partire dal 1980 l'Unione Europea (UE) ha approvato una serie di direttive che riguardavano la qualità dell'aria, le emissioni di grandi impianti industriali, ponendo dei

valori limite di emissione e di concentrazione in aria per alcuni agenti inquinanti. A seguito dell'approvazione del V Programma di azione in materia ambientale del 1992 si inaugurava un nuovo corso per le politiche comunitarie per la Qualità dell'Aria (QA) che, forte delle nuove scoperte in campo medicoepidemiologico e scientifico, si poneva degli obiettivi a lungo termine e considerava una gamma più vasta di sostanze.

Inquinante	Valore limite (n _{max} superamenti/anno)	Periodo di mediazione	Data di rispetto
Biossido di zolfo	350 µg/m ³ (24)	1 ora	1° gennaio 2005
	125 µg/m ³ (3)	24 ore	1° gennaio 2005
Biossido di zolfo per la protezione degli ecosistemi	20 µg/m ³	Anno civile e inverno (1°ottobre - 31 marzo)	19.lug.01
Biossido di azoto	200 µg/m ³ (18)	1 ora	1° gennaio 2010
	40 µg/m ³	Anno civile	1° gennaio 2010
Ossidi di azoto per la protezione della vegetazione	30 µg/m ³	Anno civile	19.lug.01
PM ₁₀ fase 1	50 µg/m ³ (35)	24 ore	1° gennaio 2005
	40 µg/m ³	Anno civile	Data di entrata in vigore del decreto
PM ₁₀ fase 2	50 µg/m ³ (7)	24 ore	1° gennaio 2010
	20 µg/m ³	Anno civile	1° gennaio 2010
Piombo	0,5 µg/m ³	Anno civile	1° gennaio 2005

tabella 1.1 valori limite previsti dalla direttiva 99/30/CE

Con la Direttiva 96/62/CE “Valutazione e gestione della qualità dell'aria ambiente”, definita *direttiva quadro*, il legislatore comunitario persegue la finalità di proteggere la salute umana e l'ambiente secondo criteri e procedure armonizzate a livello europeo. Gli inquinanti specifici sono stati normati dalle direttive “figlie”, che sono la Direttiva 99/30/CE “Valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo” e la Direttiva 2000/69/CE “Valori limite di qualità dell'aria ambiente per benzene ed il monossido di carbonio” e la Direttiva 2002/03/CE “Valori limite di qualità dell'aria ambiente per l'ozono”. Con queste direttive si fissano appunto dei limiti sui singoli inquinanti.

La Direttiva 99/30/CE stabilisce i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo, i cui

valori limite sono riportati in Tabella 1.1, assieme ai termini entro i quali dovranno essere raggiunti e al numero massimo di superamenti consentiti in un anno.

La direttiva stabilisce un periodo transitorio per l'adeguamento dei livelli reali d'inquinamento ai limiti fissati: è previsto un margine di tolleranza che diminuisce linearmente fino al rispetto del limite nella data fissata. Questi margini non devono essere intesi come deroghe ai limiti, ma come un riferimento operativo per far attivare dei piani di risanamento.

Nell'aprile del 2002 è stata pubblicata dal DG Environment della Commissione Europea la “Guida agli annessi della Decisione 97/101/EC sullo Scambio di Informazioni come aggiornata dalla Decisione 2001/752/EC”, che si presenta come un testo tecnico per i soggetti competenti nel monitoraggio dell'aria ambiente, in cui sono specificati:

- la lista degli inquinanti, i parametri statistici e l'unità di misura;
- le informazioni riguardanti le reti, le stazioni (classificazioni) e le tecniche di misurazione;
- la procedura di validazione dei dati e di verifica della qualità;
- le minime coperture temporali per poter aggregare i dati;
- i formati per lo scambio dei dati.

Questo atto, fornendo delle indicazioni pratiche molto particolareggiate, è di notevole importanza per la standardizzazione delle reti di monitoraggio e per l'implementazione di metodi di campionamento, di analisi, di validazione e di valutazione uniformati a livello europeo.

In Italia un momento di profondo rinnovamento dell'impianto legislativo si è avuto con l'adozione del Decreto Legislativo 4 Agosto 1999 n. 351 e con i successivi decreti attuativi che, recependo la Direttiva quadro europea 96/62/CE, ha posto nuovi obiettivi e criteri omogenei a livello nazionale e comunitario per la valutazione e la gestione dell'aria ambiente.

1.4 Obiettivi

Nell'ambito degli studi sul particolato atmosferico, per la caratterizzazione di questo e per il futuro prossimo, in cui saranno posti limiti sulle singole sostanze inquinanti in esso contenute, risulta di fondamentale importanza la comprensione della

natura e origine del PM10. Diventa quindi necessario un maggiore impegno nello sviluppo di tecniche di caratterizzazione chimica ed in particolare modo per la determinazione della frazione di materiale organico, a tutt'oggi oggetto di studio e ricerca. Nell'odierno panorama delle numerose strade intraprese, con più o meno successo dai ricercatori, questo lavoro ha cercato di sviluppare un metodo speditivo che fosse in grado di fornire prime informazioni sulla composizione e caratterizzazione del PM10. In questa ottica si è utilizzata una tecnica di analisi come la termogravimetria in grado di identificare il comportamento chimico e fisico delle sostanze in relazione ad un programma termico. Infatti la possibilità di ottenere informazioni che, da una semplice e rapida analisi, possano identificare e caratterizzare i singoli campioni di PM10, campionati in aria ambiente, risulterebbe molto utile alla comprensione dell'importanza relativa del fenomeno dell'inquinamento verificatosi in corrispondenza del campionamento stesso. Avendo a disposizione questi dati, si potrebbe successivamente decidere se approfondire le analisi chimiche e fisiche o se il campione analizzato fosse poco significativo o riproducesse situazioni note.

Pertanto si è costruito un protocollo da seguire dal campionamento, alla preparazione del campione, all'analisi termica comprese indicazioni sulle correzioni da apportare per eliminare eventuali artefatti di analisi e le elaborazioni dei dati risultanti. I risultati che vengono presentati in questo lavoro di tesi sono relativi all'applicazione di questa procedura su campioni di varie campagne di monitoraggio svolte anche in collaborazione con ARPAT e CNR di Pisa.

CAPITOLO 2

IL PM10

2.1. Caratteristiche generali

Il particolato atmosferico è l'insieme di particelle atmosferiche solide e liquide, con diametro inferiore a 100 micron, che generalmente viene indicato con le espressioni: **Polveri Totali Sospese (PTS)** o **Particulate Matter (PM)**, usate anche successivamente in questo lavoro.

Esistono vari modi per classificare il particolato atmosferico e tra questi i più usati sono basati su:

- distribuzione dimensionale;
- taglio granulometrico;
- dosimetria

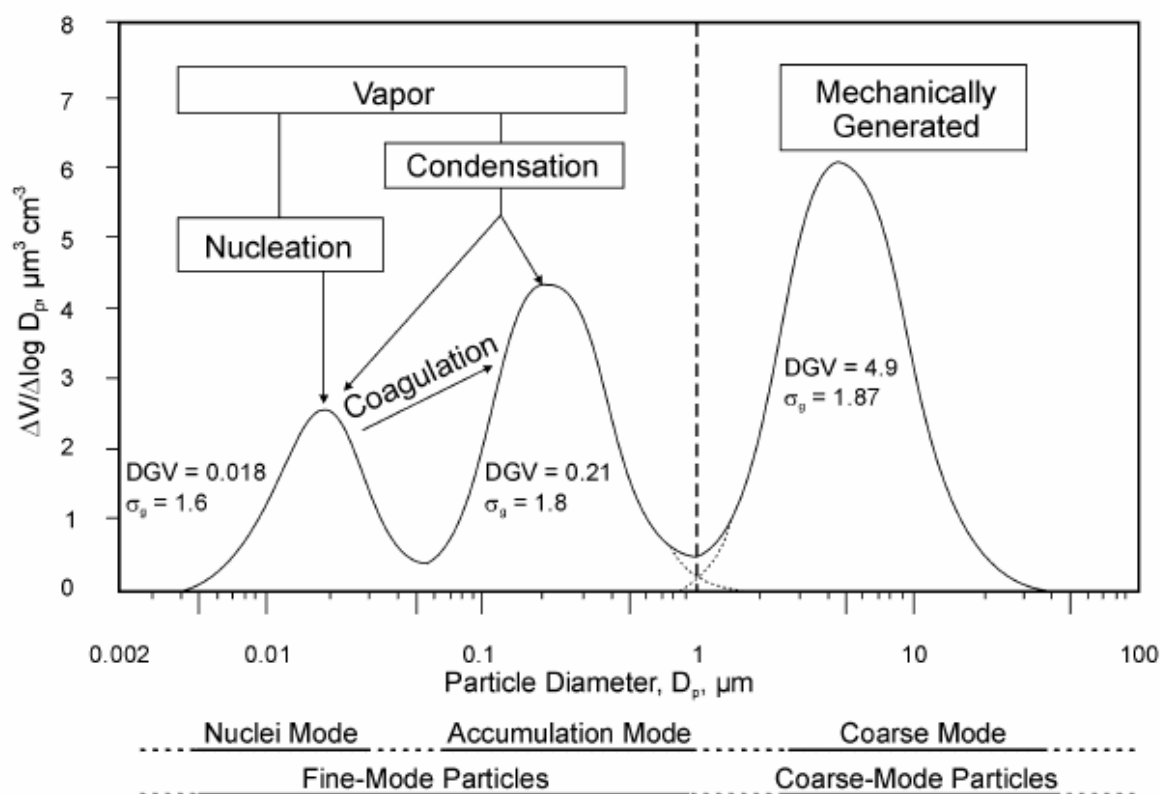


fig. 2.1. diagramma di distribuzione dimensionale

La distribuzione dimensionale delle particelle (illustrata in figura 2.1.) è sostanzialmente caratterizzata da tre picchi di frequenza (distribuzione trimodale) che corrispondono al :

- **modo di nucleazione**: particelle inferiori a 0,1 micron derivanti da combustioni e trasformazioni gas-particella;
- **modo di accumulazione**: particelle da 0,1 a 1 micron derivanti dalla coagulazione di particelle più piccole;
- **modo grossolano**: particelle con diametro aerodinamico compreso fra 1 e 100 micron.

Una caratterizzazione meno rigorosa identifica in solo due classi il particolato:

1. **la frazione fine**, il cui diametro è compreso fra 1 e 3 micron;
2. **la frazione grossolana** che corrisponde all'intervallo dimensionale avente come estremi inferiore e superiore rispettivamente 3 e 10 micron.

La classificazione rispetto al taglio si basa sui sistemi di prelievo e separazione delle particelle in base alla dimensioni, infatti per PM_x si intende la frazione di particelle prelevata mediante un sistema di separazione inerziale la cui efficienza di campionamento, per la particelle aventi diametro di x micron, è uguale al 50 %; questo tipo di classificazione considera il $PM_{2,5}$ come frazione fine e l'intervallo $PM_{10} - PM_{2,5}$ come frazione grossolana.

La classificazione dosimetria si basa sulla capacità, da parte delle particelle, di penetrare nell'apparato respiratorio e suddivide il materiale particolato nella frazione: **inalabile** (minore di 10 micron) che può entrare nelle vie respiratorie; **toracica** (compresa tra 10 e 2,5 micron) che è in grado di raggiungere i polmoni; **respirabile** (avente dimensioni inferiori a 2,5 micron) che può arrivare agli alveoli.

Per quanto riguarda la “natura” del particolato, questo può essere originato sia da fonti antropiche che da fonti naturali ed entrambe possono dar luogo a particelle emesse direttamente in atmosfera, dette primarie, o secondarie cioè formatesi in atmosfera attraverso vari processi chimici e/o fisici; la tabella 2.1. e 2.2. riassume suddette caratteristiche e le principali fonti di emissione:

Tabella 2.1. origini particolato fine

PARTICOLATO FINE			
<i>Sorgenti antropiche</i>		<i>Sorgenti naturali</i>	
<i>Primario</i>	<i>Secondario</i>	<i>Primario</i>	<i>Secondario</i>
Uso di combustibili fossili	Ossidazione di SO ₂	Spray marino	Ossidazione di SO ₂ e H ₂ S emessi da incendi e vulcani
Emissioni di autoveicoli	Ossidazione di NO _x	Erosione di rocce	Ossidazione di NO _x prodotto da suolo e luce
Polveri volatili	Emissione di NH ₃ da agricoltura e allevamento	Incendi boschivi	Emissione di NH ₃ da animali selvatici
Usura di pneumatici e freni	Ossidazione di idrocarburi emessi dagli autoveicoli		Ossidazione di idrocarburi emessi dalla vegetazione (terpeni)

Tabella 2.2. origini particolato grossolano

PARTICOLATO GROSSOLANO			
<i>Sorgenti antropiche</i>		<i>Sorgenti naturali</i>	
<i>Primario</i>	<i>Secondario</i>	<i>Primario</i>	<i>Secondario</i>
Polveri volatili da agricoltura		Erosione rocce	
Spargimento di sale		Spray marino	
Usura asfalto		Frammenti di piante ed insetti	

La concentrazione di queste particelle nell'atmosfera non inquinata è dell'ordine di $1-1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed è fortemente condizionata: dalla tendenza a depositarsi al suolo, dai venti e dall'azione dilavante causata dalle nubi e/o dalle piogge.

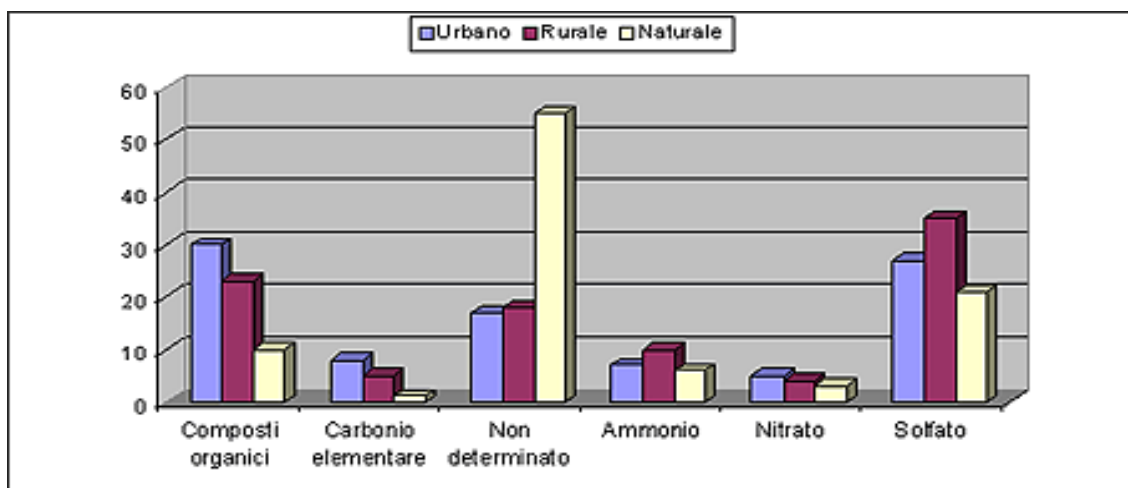


Fig. 2.2. influenza della sorgente sulla composizione

La velocità di sedimentazione dipende dalle dimensioni, infatti quelle che hanno diametro superiore a 50 micron sedimentano piuttosto velocemente, causando fenomeni di inquinamento su scala locale molto ristretta che va da circa 10 a 100 metri attorno alla sorgente emissiva; mentre le particelle più piccole possono rimanere sospese in aria per più tempo. Inoltre gli urti casuali e l'attrazione elettrostatica che si può generare fra le particelle, sono alla base del processo di aggregazione del particolato che, in questo modo, raggiunge delle dimensioni tali da depositarsi al suolo: infatti mentre il PM_{10} può rimanere in sospensione una decina di ore circa, le particelle con un diametro $< 1 \mu\text{m}$ sono in grado di fluttuare nell'aria per 1 mese. La figura 2.2. mostra come la composizione del particolato sia influenzata dalla tipologia di sorgente, vengono prese in considerazione tre fonti rappresentative: naturali (ad esempio lo spray marino), rurali (in parte condizionate da attività umane), urbane (massicciamente caratterizzate dalle attività antropiche).

2.2 Componente organica del aerosol

La frazione organica del particolato atmosferico consiste di carbonio elementare ed una varietà di composti organici (indicati come carbonio organico). Il carbonio elementare (EC), chiamato anche black carbon o carbonio grafítico, ha una struttura chimica simile alla grafite impura ed è emessa in atmosfera direttamente principalmente da processi di combustione.

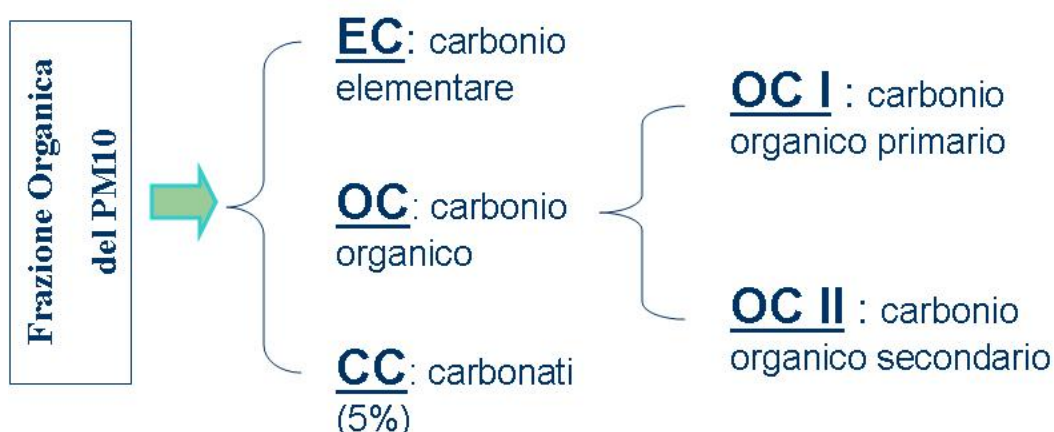


Fig. 2.3. Schema riassuntivo frazione organica PM10

Il carbonio organico (OC) può essere sia emesso direttamente da sorgenti inquinanti oppure formarsi per la condensazione di prodotti della fotossidazione di idrocarburi a bassa volatilità, di reazioni in fase acquosa (carbonio secondario). Importante è ricordare che con carbonio organico ci si riferisce solo al carbonio e quindi solo ad una quota parte del materiale organico (il resto sarà idrogeno, ossigeno, azoto, etc.), poiché ad essere misurata direttamente è proprio la frazione di carbonio. Quantità addizionali di carbonio nell'aerosol, solitamente basse, possono esistere sotto forma di carbonati (ad esempio CaCO_3) o come CO_2 assorbita nel particolato di forma grafítica (Appel et al., 1989; Clarke e Varani, 1992). Così i valori misurati per EC ed OC si basano su definizioni operative legate al metodo usato per la loro determinazione analitica. La definizione di EC ed OC sono state a lungo oggetto di dibattito, in quanto l'esistenza di diverse definizioni porta confusione, per questo motivo un recente studio ha cercato di fare il punto sulle tecniche disponibili e sugli aspetti positivi e negativi di ciascuna di queste, sui migliori protocolli di utilizzo (H. Schmid et al, 2001).

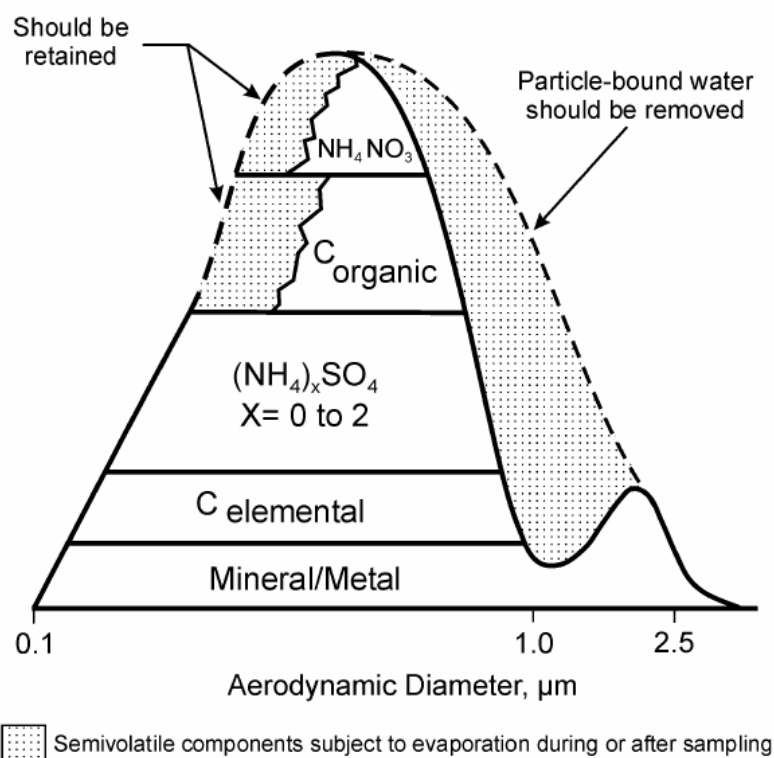


Fig. 2.4. :Rappresentazione schematica della composizione del PM10

2.3. Carbonio elementare

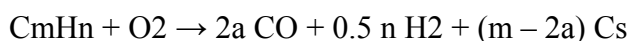
2.3.1. Formazione di fuliggine e carbonio elementare

Particelle carboniose sono prodotte dalla combustione di combustibili solidi, liquidi o gassosi, esse consistono sia di EC che OC e sono conosciute come fuliggini. La fuliggine è un agglomerato di piccole particelle pressoché sferiche di carbonio elementare, mentre dimensioni e morfologia dell'insieme possono variare molto, le singole particelle sono molto simili tra loro. Le singole particelle hanno dimensioni che passano dai 20 ai 30 nm, mentre per gli agglomerati le dimensioni dipendono anche dalla loro conformazione: raccolta o ramificata, per catene molto allungate gli agglomerati diventano visibili ad occhio nudo (Seinfeld).

La fuliggine che si forma nei processi di combustione consiste principalmente di atomi di carbonio ma contiene sia un 10% di moli di idrogeno che tracce di altri elementi. Inoltre la fuliggine assorbe vapori organici quando i prodotti di combustione cominciano a raffreddarsi, questo fenomeno interessa quantità significative di composti organici. Quindi possiamo vedere la fuliggine come una miscela di EC, OC e piccole

quantità di altri elementi come ossigeno, azoto e idrogeno incorporati nella struttura grafite (Chang et al., 1982). L'EC nel particolato atmosferico non si presenta come frammenti di grafite pura, ma appare come una complessa struttura tridimensionale di carbonio con piccole tracce di altri elementi. L'EC contiene piccoli cristalli del diametro di 2, 3 nm, dove ogni cristallo è formato da alcuni atomi di carbonio legati tra loro in strutture grafitiche esagonali.

La formazione di fuliggine dipende strettamente dal rapporto carbonio/ossigeno nella miscela aria idrocarburi. Assumiamo che non ci sia abbastanza ossigeno per la conversione a CO₂ e che così il prodotto di combustione sia CO. La stechiometria di combustione sarà:



Dove C_s rappresenta la grafite formata e il rapporto carbonio ossigeno, C/O, è $m/2a$. Quando il rapporto C/O è unitario, $m = 2a$, c'è abbastanza ossigeno perché il carbonio sia convertito a CO e così non si ha formazione di fuliggine. Se è presente più ossigeno, $C/O < 1$, $m < 2a$, l'ossigeno in eccedenza verrà utilizzato nella conversione da CO a CO₂. D'altra parte se l'ossigeno è scarso, $m > 2a$, la fuliggine comincia a formarsi. Dal punto di vista stechiometrico quindi ci si aspetta fuliggine quando il rapporto $C/O > 1$. Ma poiché nei processi di combustioni va a formarsi sia CO che CO₂, la quantità di ossigeno disponibile è minore di quella teorica. Wagner (1981) ha registrato formazione di fuliggine anche a valori di C/O vicini a 0.5. Temperature elevate tendono in generale ad inibire l'inizio della formazione di fuliggine.

La fuliggine viene a formarsi come risultato di una catena di eventi che partono dalla ossidazione o pirolisi del combustibile in molecole più piccole. L'acetilene, C₂H₂, e gli idrocarburi policiclici aromatici sono considerati i principali intermediari per la formazione della fuliggine e per la sua crescita (McKinnon and Howard, 1990). La crescita delle particelle di fuliggine coinvolge prima la formazione di nuclei di fuliggine ed in seguito la loro rapida crescita dovuta a reazioni superficiali (Harris and Weiner, 1983).

La massa di fuliggine emessa dipende molto dal numero di nuclei formati, poiché la velocità di crescita dipende poco dalla composizione del carburante (Harris and Weiner, 1983). Sfortunatamente nonostante i numerosi studi il meccanismo di

formazione dei nuclei resta tuttora alquanto oscuro, sembra coinvolgere una serie di polimerizzazioni in fase gassosa con produzione di IPA, fatto confermato dall'aumento rapido di concentrazione precedente alla formazione di fuliggine (McKinnon and Howard, 1990). L'acetilene è un composto molto abbondante nelle fiamme, sono stati proposti molti meccanismi per cui si fondeva per dare un anello aromatico continuando a reagire con altri aromatici fino a dare gli IPA (Bitter and Howard, 1981). La formazione di fuliggine è fortemente influenzata dal tipo di combustibile, in ordine di influenza sul processo abbiamo naftalene, benzene e alifatici, su questi ultimi il tipo di fiamma può far variare molto il comportamento.

2.3.2. Sorgenti emissive di carbonio elementare

Le emissioni specifiche per ogni carburante sono mostrate in tabella 2.1., i valori indicati possono però variare significativamente a seconda delle condizioni di combustione. Gli incendi ed i motori diesel sono le principali fonti. Fotomicrografie delle emissioni di automobili diesel mostrano strutture grafite, con più del 90% del EC con dimensioni sotto il micron.

Sorgente	Carbonio Organico	Carbonio Elementare
Incendi		
Legno duro	4.7	0.4
Legno dolce	2.8	1.3
Motore di automobili		
Non catalitico	0.04 – 0.24	0.01 – 0.13
Catalitico	0.01 – 0.03	0.01 – 0.03
Diesel	0.7 – 1.0	2.1 – 3.4
Fornace a gas		
Normale	0.0004	0.0002
Ricco	0.007	0.12

Tabella 2.1. rapporti EC/OC

Sono state sviluppate una serie di tecniche con traccianti, ad esempio il potassio (K) per la combustione di legname, per stimare il contributo delle varie fonti, in questo

modo si è calcolato che il 47 del EC di Detroit, il 93% in Los Angeles proviene da motori diesel, il contributo stimato per l'Europa è tra 70 ed il 90% (Hamilton and Mansfield, 1991).

2.3.3. Concentrazioni ambientali per il carbonio elementare

La concentrazione di EC in aree rurali o remote, solitamente cade tra 0.2 e 2.0 μgm^{-3} (Pinnick et al., 1993), mentre per le aree urbane tra 1.5 e 20 μgm^{-3} (Rau, 1989), ed in corrispondenza del mare aperto tra 5 e 20 ngm^{-3} .

Il rapporto tra EC e carbonio totale varia da 0.15 – 0.20 in aree rurali a 0.2 – 0.6 in aree urbane (Chow et al., 1993)

2.3.4. Distribuzione delle dimensioni per il Carbonio Elementare

La distribuzione del EC emesso dalle automobili è unimodale con un picco intorno a 0.1 μm . Test all'interno di tunnel hanno confermato come l'85% del EC emesso ha un diametro aerodinamico inferiore a 0.2 μm (Venkatamaran and Friedlander, 1994). Mentre in ambienti inquinati la distribuzione diviene bimodale con un picco (modalità 1) tra 0.05 e 0.12 μm e l'altro tra 0.5 e 1.0 μm (modalità 2) (Venkatamaran and Friedlander, 1994). La modalità 1 è dominante nelle aree urbane inquinate, mentre la modalità 2 si verifica nel caso di aerosol invecchiato. La prima modalità è conseguenza delle sorgenti di EC primario, l'insorgere della seconda modalità avviene per l'accumularsi aerosol secondario su quello primario portando così ad una crescita delle dimensioni delle particelle.

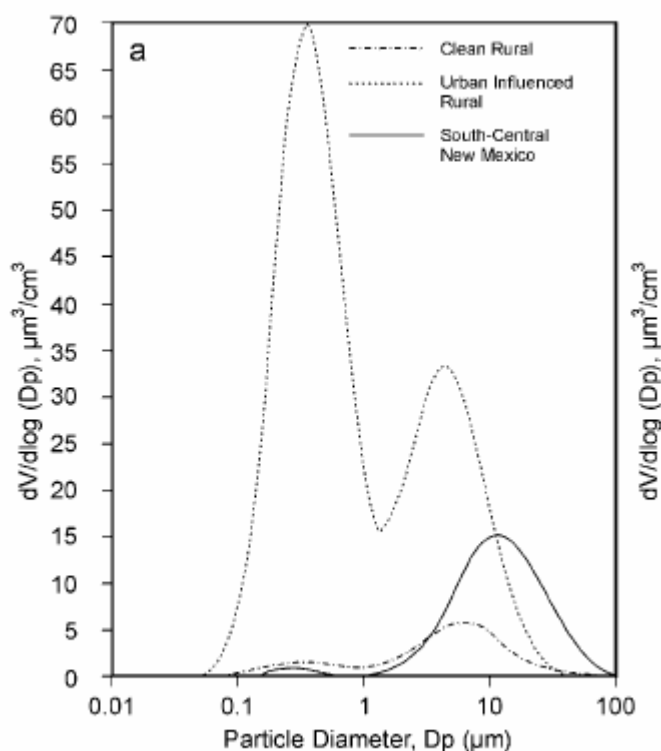


fig. 2.5. modalità di distribuzione dimensionale

2.3.5. Grado di miscelamento del EC nel aerosol

Le particelle di fuliggine differiscono dal resto del particolato atmosferico per morfologia e composizione chimica, vanno a miscelarsi con le altre attraverso coagulazione o condensazione di composti del aerosol secondario, diventando in questo modo più simile al resto del aerosol.

Come già detto le particelle di fuliggine contengono altri composti oltre al carbonio grafítico, ad esempio le particelle emesse da motore a combustione consistono in un nucleo di EC coperte da IPA e altri composti volatili. Nelle aree urbane appare come un aggregato di sfere, con struttura amorfa (OC) e grafítica (EC). Questi aggregati possono essere ricoperti da materiali inorganici (Katrinak et al., 1992). Il processo di invecchiamento dura alcuni giorni.

Di per se EC ha comportamento idrofobico, ma ricoprendosi di composti organici aumenta la sua igroscopicità. L'unione di EC ed OC ed il corrispondente cambiamento delle proprietà igroscopiche vanno ad influenzare la permanenza del EC in atmosfera (schema in figura 2.6.).

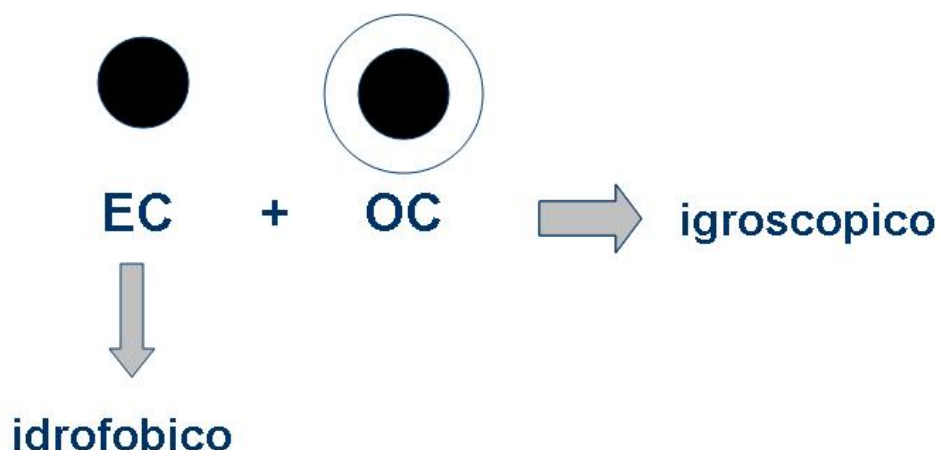


fig. 2.6. Azione del OC che rende le particelle di EC igroscopiche

2.3.6. Chimica eterogenea delle particelle carboniose

Il ruolo del EC e della fuliggine nelle reazioni chimiche con SO₂, O₃ e NO₂ sono state argomento di molti studi (Chungtai et al., 1991; Desantis and Allegrini, 1992). La forte dipendenza dei risultati ottenuti, spesso in conflitto tra loro, dalla natura dei campioni ha impedito di estrapolare risultati per l'atmosfera.

2.4. Carbonio Organico

La componente organica del particolato atmosferico è una miscela di centinaia di composti organici (Graedel, 1986; Rogge, 1993). I composti identificati comprendono n-alcani, acid n-alcanoici, n-alcanali, acidi alifatici di carbossilici, acidi diterpenoidi, acidi policarbossilici aromatici, idrocarburi policiclici aromatici, chetoni policiclici aromatici, steroidi, sterani regolari (Hildemann et al., 1993; Rogge et al., 1993).

2.4.1. Concentrazioni del carbonio organico nel aerosol atmosferico

La maggior parte dei ricercatori riportano come concentrazione di OC la sola concentrazione del carbonio in µg(C)m⁻³ senza includere il contributo degli altri elementi, cosicché per conoscere la massa organica totale OC va moltiplicato per un fattore 1.5 (Wolff et al., 1991), altri ricercatori hanno usato fattori da 1.2 a 1.6.

La concentrazione di OC è circa $3.5 \mu\text{g(C)}\text{m}^{-3}$ in ambienti rurali (Stevens et al., 1984) e tra 5 e $20 \mu\text{g(C)}\text{m}^{-3}$ in ambienti inquinati (Groesjean, 1984; Wolff et al., 1991). Nelle aree rurali la concentrazione OC è comparabile ai solfati, il carbonio organico rappresenta dal 30 al 50% del PM10. Mentre nelle aree più inquinate contribuisce dal 10 al 40% del PM2.5 e PM10 (Stevens et al., 1984).

I composti organici si accumulano principalmente sugli aerosol di dimensioni micrometriche (McMurry and Zhang, 1989) ed hanno una distribuzione dimensionale tipicamente bimodale con il primo picco a $0.2 \mu\text{m}$ ed il secondo a $1.0 \mu\text{m}$ (Pickle et al., 1990; Mylonas et al., 1991).

2.4.2. Carbonio Organico primario e secondario

È difficile quantificare il contributo del carbonio organico di origine primaria e secondaria. La mancanza di un'identificazione diretta attraverso l'analisi chimica hanno spinto i ricercatori ad intraprendere diversi metodi indiretti.

Spesso è stato usato il carbonio elementare come tracciante del carbonio organico primario (Huntzicker et al., 1986; Turpi et al., 1991). L'ipotesi di fondo è che poiché EC ed OC primario hanno spesso le medesime fonti, è possibile stabilire un rapporto di riferimento OC/EC per l'aerosol di origine primaria. Se il rapporto OC/EC dell'ambiente supera questo valore, il valore in eccesso di OC può essere considerato secondario. Difetto di questo metodo è che il rapporto OC/EC varia da sorgente a sorgente e può essere modificato dalle condizioni meteorologiche, dalle variazioni nelle emissioni stagionali e giornaliere.

In linea generale l'OC primario supera quello secondario, ma in casi di episodi di picchi di inquinamento fotochimico, l'OC secondario aumenta notevolmente.

2.4.3. Carbonio Organico Primario

2.4.3.1. Sorgenti

Le particelle di carbonio primario vengono prodotte per combustione (pirogenesi), da via chimica (prodotti chimici), per via geologica (combustibili fossili), e per via naturale (origine biogenica). Rogge et al. (1996) calcolò che nella città di Los Angeles venivano emesse circa 29.8 tonnellate giorno di OC da 32 gruppi di sorgenti identificate. La più importanti delle quali sono la cottura di carne (21.2%), la polvere della pavimentazione stradale (15.9%), incendi (14%), veicoli non catalitici (11.6%), veicoli diesel (6.2%), rivestimento di superfici (4.8%), incendi di boschi (2.9%), automobile con marmitta catalitica (2.9%) e sigarette (2.7%).

Sorgente	Contributo %
cottura carni	21.2
polvere pavimentazione stradale	15.9
incendi	14
veicoli non catalitici	11.6
veicoli diesel	6.2
rivestimento di superfici	4.8
incendi di boschi	2.9
automobile catalitica	2.9
sigarette	2.7

Tabella 2.2. contributo all'emissione delle diverse sorgenti

2.4.3.2. Composizione Chimica

Alcune centinaia di composti chimici sono stati identificati nelle emissioni si aerosol primario. Ma nonostante gli sforzi compiuti è stato identificato solo il 10-40% della massa totale di organici emessi. Nonostante la conoscenza raggiunta della composizione chimica del OC sempre maggiore, la sua complessità è tale che per stimare il contributo delle diversi fonti bisogna ricorrere ai traccianti.

Tracciante	Sorgente
Cottura carni	Colesterolo Acido stearico Acido oleico
Pneumatici	Benzotiazolo
Automobili	Sterani Triterpani
Combustione legname	Isoprene
Biogenica	Alcani C>29
Sigarette	Iso-alcani

Tab 2.3. esempi di sostanza tracciante

I composti identificati appartengono a diverse classi: alcani, acidi alcanoici, acidi benzoici, benzaldeidi, fenoli, alcanali, alchenali, alcononi, alcanoli, furani, acidi di carbossilici, acidi aromatici policarbossilici, acidi alifatici, acidi ciclici, idrocarburi policiclici aromatici, chetoni policiclici aromatici, , steroli e pesticidi.

Classe	Densità	Boiling point [°C]
Alcani	0.70	80-200
Acidi carbossilici	0.9-1.1	100-400
Acidi benzoici	1.266	120
Benzaldeidi	1.05	180
Fenoli	1.1	180
Alcanali	0.8	50
Alchenali	0.9	140
Alcononi	0.8	100-200
Alcoli	0.8	120-200
Furani	0.9	-30
Acidi dicarbossilici	0.9-1.1	200-300
Acidi alifatici	0.8-1.1	100-200
IPA	1.2	80-150

Tabella 2.4. caratteristiche fisiche delle specie organiche presenti nel PM10

2.4.4. Carbonio Organico Secondario

2.4.4.1. Panoramica sui meccanismi di formazione

Il materiale organico secondario viene a formarsi in atmosfera per il trasferimento alla fase aerosol di prodotti dell'ossidazione dei gas organici a bassa pressione di saturazione. Poiché i gas organici sono ossidati da specie come i radicali idrossilici (OH), ozono (O₃), ed i nitro radicali (NO₃), i loro prodotti di ossidazione si accumulano. Alcuni di questi hanno bassa volatilità e condensano sulle particelle che incontrano.

Il flusso di massa di questi prodotti alla fase aerosol, sarà proporzionale alla differenza tra la sua concentrazione nella fase gassosa e la sua concentrazione alla superficie delle particelle. Se le due concentrazioni fossero uguali, il composto organico si troverebbe in equilibrio e non si registrerebbe quindi alcun trasferimento di massa tra le 2 fasi. La concentrazione di equilibrio dipende non solo dalle proprietà del composto ma anche dalla sua facilità a legarsi a composti già presenti nella fase aerosol. Quando sono già presenti specie organiche, caso che si presenta assai frequentemente, i vapori organici tenderanno a dissolversi nella fase organica delle particelle.

Nel meccanismo di formazione dell'aerosol organico secondario distinguiamo 2 stadi: in una prima fase il composto organico viene prodotto nella fase gas dalla reazione di gas organici, quindi il composto organico si divide tra fase gassosa e fase particolata, formando così l'aerosol organico secondario.

2.4.4.2 Assorbimento ripartizione tra gas e particella dei composti organici

La maggior parte degli aerosol è in grado di assorbire molecole di vapore sulla sua superficie. Il tipo di interazione che si instaura tra molecole assorbite e superficie della particella sono complesse, coinvolgendo sia forze fisiche che chimiche.

Il processo d'assorbimento necessita inizialmente della parziale ricopertura della superficie delle particelle con molecole di vapore, con la formazione così di un primo strato, cui possono seguire degli altri.

L'assorbimento superficiale ha generalmente carattere isoterma, dove quindi esiste una dipendenza diretta tra gas assorbito e pressione parziale. Il modello di

Langmuir permette di descrivere l'assorbimento d'equilibrio, si basa su alcune assunzioni:

- tutti i siti di assorbimento sono equivalenti
- non ci sono interazioni orizzontali tra le molecole assorbite
- il calore di assorbimento è lo stesso per ogni molecola

2.4.4.3 Gas Precursori

La possibilità che un composto organico volatile (VOC) produca durante la sua ossidazione in atmosfera aerosol organico secondario dipende da tre fattori:

- la sua concentrazione in atmosfera
- la sua reattività chimica
- il suo coefficiente di ripartizione gas particella

La maggior parte dei VOCs non produce aerosol a condizioni atmosferiche a causa dell'alta pressione di saturazione dei prodotti. I precursori dell'aerosol organico devono reagire velocemente altrimenti i loro prodotti non potranno accumularsi, restando solo in tracce, questa non è una condizione restrittiva in quanto le specie che danno sostanze basso volatili sono molto reattive.

Aerosol organici, originati da reazioni fitochimiche in fase gassosa sono stati identificati sia in ambiente urbano che rurale, la maggior parte sono alcani polisostituiti, come nitrati alifatici, acidi dicarbossilici, fenoli polisostituiti, nitroaromatici. Nonostante gli studi compiuti, le informazioni disponibili sulla composizione molecolare dell'OC secondario e sull'OC generato dall'ossidazione di specifici idrocarburi rimane incompleta.

2.5 Effetti sulla salute e sull'ambiente

Il particolato è considerato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità l'inquinante che "ha influenza sulla popolazione in modo continuativo più di ogni altro" [WHO, 2000]; ha effetti sull'uomo dipendenti dalle sue caratteristiche chimico-fisiche, e

agisce direttamente tramite accumulo di sostanze nell'apparato respiratorio e indirettamente come vettore di sostanze. Gli effetti dell'*esposizione* dell'uomo al particolato dipendono da numerosi fattori, quali:

- la *concentrazione* massiva, che è responsabile del carico corporeo;
- la *taglia* e la distribuzione dimensionale, che determinano la penetrabilità delle particelle negli apparati respiratori;
- la *concentrazione numerica*, altro parametro influenzante il carico;
- l'*area superficiale*, che interessa il contatto particella tessuto; essa può causare fenomeni di adsorbimento chimico sulle particelle, per cui possono essere convogliate molecole di gas irritanti nei polmoni (ad esempio il carbone sotto forma di fuliggine può incorporare per adsorbimento molte molecole di gas sulla sua superficie).
- la *composizione chimica*, che determina gli effetti, la tossicità e la eventuale cancerogenicità.

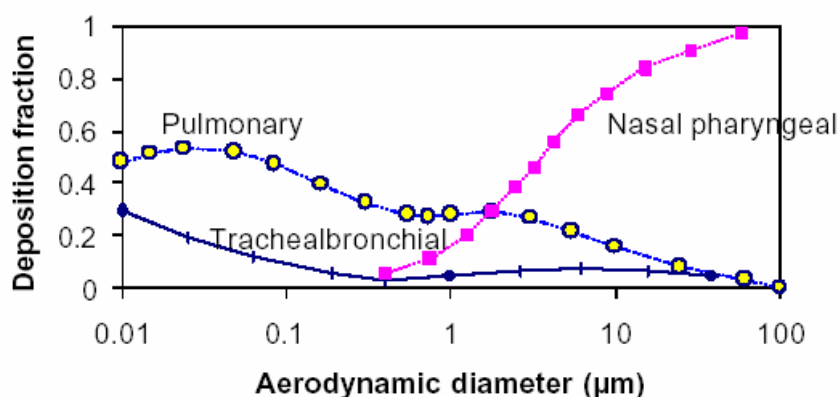


Figura 2.4. Fattore di deposizione in differenti regioni del sistema respiratorio [Hinds, 1982]

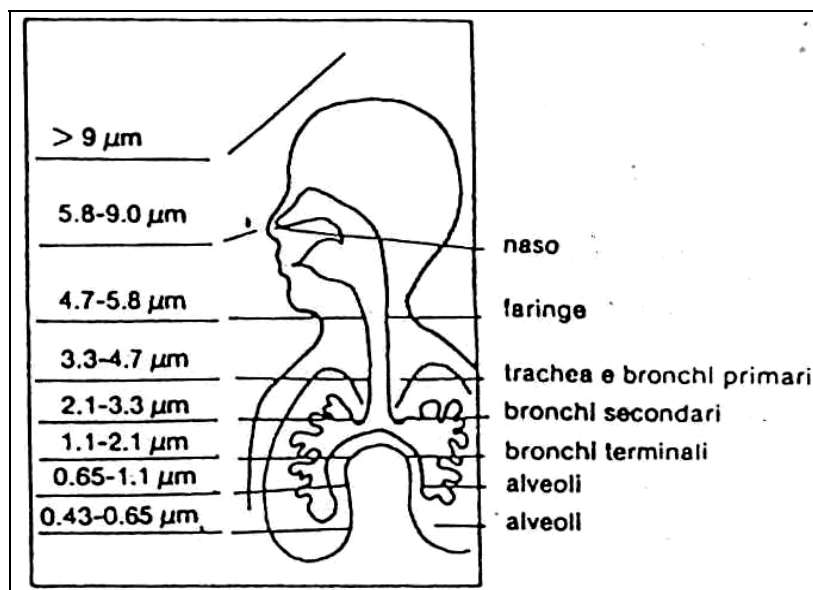


Figura 1.5. Penetrazione del particolato nel sistema respiratori in funzione del diametro aerodinamico. [Mazzini, 2000].

Le varie parti del sistema respiratorio si comportano come un impattatore multistadio in quanto intercettano e rimuovono particelle con diametri sempre più piccoli. Le ciglia e le cavità nasali intercettano le particelle più grandi, ma non riescono a bloccare la polvere con $D_p < 10\mu\text{m}$; una volta catturate le particelle sono rimosse tramite tosse o starnuti. Nella trachea e nei bronchi primari la polvere di dimensione superiore ai $5\mu\text{m}$ viene intercettata dal muco, che tramite un movimento ciliare viene trasportato fino alla faringe e eliminato per espettorazione o deglutizione. Particelle con $D_p > 2\mu\text{m}$ si depositano nei bronchi terminali, mentre quelle con $D_p > 0.65\mu\text{m}$ negli alveoli polmonari. Il particolato di dimensione inferiori non viene efficacemente intercettato, quindi tende in parte ad essere espirato. La sedimentazione all'interno dell'apparato respiratorio è generalmente più efficace nel range $2-4\mu\text{m}$ [Masters, 1991]. In base alla capacità di penetrazione nell'apparato respiratorio, il particolato viene classificato in [IAR, 2002]:

- frazione *inalabile*, quella che entra nelle vie respiratorie superiori (Inalable PM, IPM);
- frazione *toracica*, che raggiunge i polmoni (Toracic PM, TPM);

- frazione *respirabile*, quella che va più in profondità, raggiungendo gli alveoli (Respirable PM, RPM).

Per quanto riguarda gli *effetti acuti* 60 studi condotti in 35 città di tutto il mondo hanno dimostrato che un aumento della concentrazione di particolato porta in incremento della mortalità giornaliera[Pope, 2000]. In particolare in 5 città europee episodi acuti con aumento della concentrazione di PM10 di $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ sono associati ad un extramortalità giornaliera del 2%. Altri indagini condotte in 90 città statunitensi hanno stimato che un aumento di $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ è associato con un incremento della mortalità giornaliera del 0.5% e, per quanto riguarda pazienti ultra-sessantacinquenni, un aumento dei ricoveri ospedalieri del 1% per malattie cardiovascolari e del 2% per polmoniti e altre malattie polmonari [Samet, 2000]. Lo studio MISA (Metanalisi degli studi italiani sugli effetti a breve termine dell'inquinamento atmosferico), condotto in Italia dal 1990 al 1999 ha valutato l'effetto nel breve periodo (fino a 3 giorni) di un aumento di $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ sulla mortalità giornaliera, verificandone un aumento del 1-2% a seconda delle città italiane, come riportato in figura 2.6..

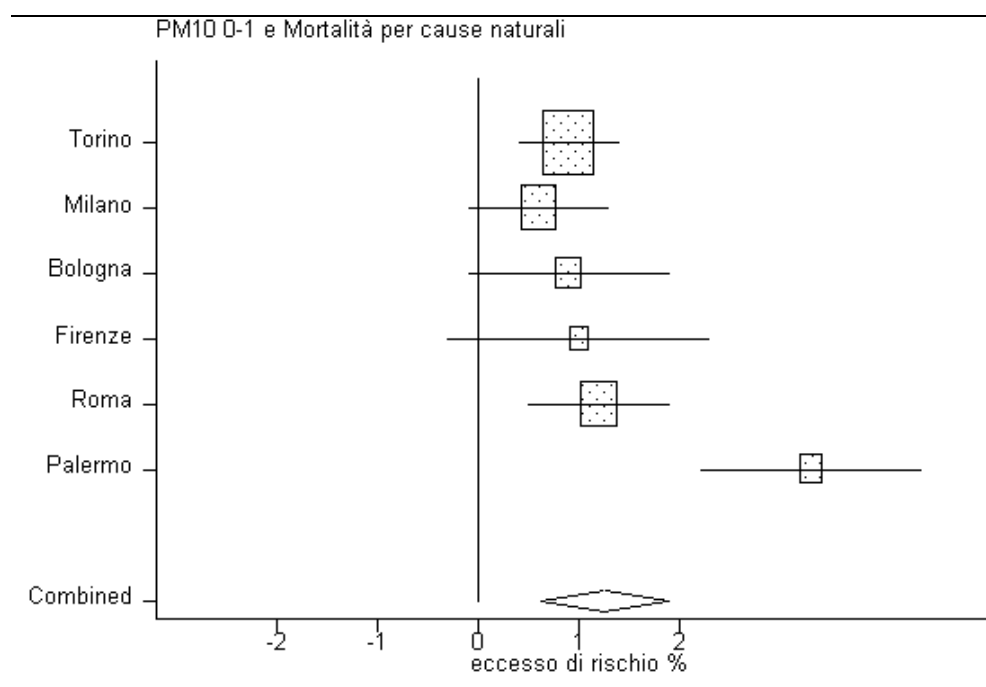


Figura 2.6. Effetto sulla mortalità giornaliera dell'aumento della concentrazione di PM10 di $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle principali città italiane.[modificato da MISA, 2001].

Gli effetti maggiori dell'inquinamento acuto da particolato si ha nella cosiddetta popolazione *sensibile* (es. anziani, bambini, asmatici, etc.) il cui aumento di morbosità è dovuto a: sintomi respiratori, come la diminuzione della funzionalità polmonare, un aumento di tosse, attacchi d'asma, senso di affannamento; sintomi cardiaci, come l'aumento del battito cardiaco, aritmie.

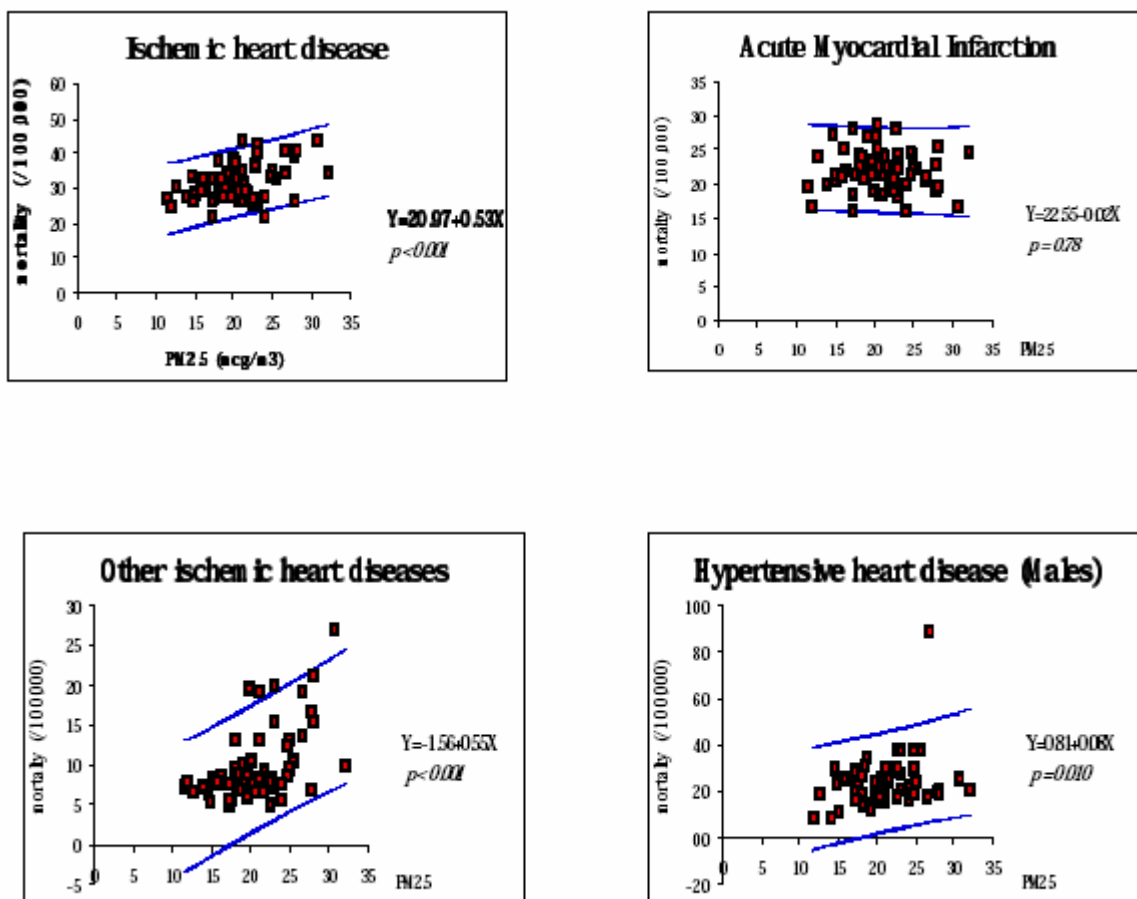


Fig. 2.7. rapporto tra concentrazione PM2.5 e disturbi alla salute

Per quanto riguarda gli *effetti cronici* la diminuzione della speranza di vita è dovuta essenzialmente all'aumento della morbidità /morbosità (incidenza di malattie) che porta a morti premature. Uno studio su una coorte di 8000 individui per 15 anni ha evidenziato come l'associazione più forte fra mortalità e inquinanti dell'aria fosse quella del PM2.5. Infatti aumenti annuali da 10 a 30 µg/m³ erano associati ad un aumento della mortalità del 26% e di malattie cardio-respiratorie del 37% [Dockery, 1993]. Da un altro studio su 50 città e circa 300mila individui è emerso che aumenti annuali di 25 µg/m³ di PM2.5 erano associati ad un aumento di mortalità del 17% in totale e del 31% per

problemi cardio-respiratori [Pope, 1995]. Come già accennato, il particolato può essere composto o fungere da vettore per *sostanze pericolose* per la salute umana, come i metalli pesanti o gli IPA. In questo caso poiché questi tendono ad accumularsi sulla superficie delle particelle, i loro effetti dipendono da processi chimico-fisici superficiali tra particella e tessuto biologico; in particolare è stato riscontrato che gli effetti più significativi sono dovuti alle particelle ultrafini ($D_p < 0.1 \mu\text{m}$), che hanno un alto rapporto superficie-volume e che riescono a penetrare negli alveoli polmonari.

Eventuali effetti irritanti, tossici, mutageni e cancerogeni dipendono dalla qualità e dalla dose delle sostanze a cui un individuo è esposto. Oltre ai metalli pesanti, da ricordare gli IPA, come il Benzo(a)pirene (BaP), che una volta entrato nel corpo umano viene metabolizzato producendo una specie altamente cancerogena. Questo fenomeno, definito in tossicologia “attivazione metabolica”, riguarda anche altri IPA.

Nonostante i risultati degli studi più recenti, non è ancora chiaro il meccanismo con cui il particolato riesce a causare una così vasta tipologia di effetti. E' stata indagata l'esposizione a PM10 e PM2.5, mentre poco si sa dell'effetto delle frazioni più fini, del numero delle particelle inalate, della loro area superficiale e della massa di componenti in tracce. C'è comunque l'evidenza che gli effetti sulla salute siano lineari al livello di particolato per concentrazioni inferiori a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e che non esista una soglia al di sotto della quale non siano riscontrati effetti [WHO, 2001].

CAPITOLO 3

PM10 E MODELLISTICA

3.1 Modelli per Aerosol

La complessità della trattazione di questi processi dal punto di vista modellistica risiede sia nelle incertezze sulle stime delle emissioni, sia nella natura complessa delle particelle stesse. La parte organica “secondaria” può essere importante dal punto di vista quantitativo ma di difficile descrizione, data la complessità delle reazioni di ossidazione in atmosfera, che trasformano gas come SO_x, NO_x e VOC in costituenti caratterizzati da NO₃⁻, SO₄²⁻ e OC. La vita media delle PM in atmosfera è dell'ordine di alcuni giorni, in assenza di piogge, dato che le particelle di minori dimensioni (PM10) hanno velocità di sedimentazione trascurabile (processi di deposizione secca).

I codici di calcolo per le PM richiedono la trattazione di differenti processi che includono la formazione di specie condensabili, la ripartizione tra gas e particelle delle specie condensabili e la evoluzione della granulometria delle particelle stesse.

I fenomeni di trasporto, formazione e dispersione in atmosfera delle particelle vengono studiati utilizzando differenti tipologie di modelli:

- Eulerian box models
- Lagrangian box models
- Lagrangian plume models
- 3D Eulerian models

3.2 I meccanismi chimici nei modelli di qualità dell'aria

Un modulo fondamentale di qualsiasi modello fotochimico è il meccanismo chimico di formazione dell'inquinante che varia da codice a codice. La formulazione del meccanismo chimico e le relative modalità di utilizzazione influenzano molto i risultati forniti dal modello. La necessità di utilizzare meccanismi chimici non dettagliati (o condensati) deriva dai tempi di calcolo; pertanto sono inevitabili approssimazioni, a

volte drastiche. All'interno dei meccanismi "condensati" oggi in uso, viene utilizzato il metodo del raggruppamento (lumping) delle specie organiche, anche se vi sono alcune differenze. La procedura di lumping può essere eseguita essenzialmente con due approcci: quello basato sulla struttura degli organici coinvolti (lumped structure approach) e quello basato sulle specie coinvolte (lumped species approach). Nel lumped structure approach le specie organiche sono suddivise in elementi reattivi più piccoli in funzione del tipo di legami carbonio presenti all'interno di ciascuna specie. Un meccanismo chimico di questo tipo è il **CB-IV** (Gery et al., 1990). Al suo interno una specie chimica come il propene ($C-C=C$) viene rappresentata come un gruppo paraffinico (1 PAR) più un gruppo olefinico (1 OLE); invece una specie come il pentano ($C-C-C-C-C$) viene rappresentata come 5 gruppi paraffinici (5 PAR). È evidente che questo tipo di lumping perde le informazioni sulla lunghezza originale della catena carboniosa nella specie organica di interesse. Nel lumped species approach una specie organica o una specie generalizzata viene utilizzata per rappresentare molecole organiche simili. La similitudine viene determinata dal fatto di reagire in modo analogo con il gruppo ossidrilico OH. Un esempio di meccanismi chimici di questo tipo è il **SAPRC** (Carter 2000). Le specie lumped hanno nomi del tipo OLE1, OLE2, ARO1, ALK1, ... e rappresentano, ad esempio, olefine con diversa reattività nei confronti del radicale ossidrilico, aromatici, alcani, ecc.

Riassumendo e schematizzando al massimo si può dire che:

- Mentre per quanto riguarda la chimica inorganica, essa viene espressa in maniera esplicita nei modelli fotochimici, la trattazione della chimica organica richiede l'aggregazione di vari composti in cosiddette specie-gruppo.
- Nelle applicazioni effettuate in Italia (Deserti et al., 2001), il modello fotochimico di gran lunga più conosciuto e più usato risulta CALGRID, il meccanismo chimico più utilizzato nelle applicazioni italiane di CALGRID è SAPRC. Alcune applicazioni hanno utilizzato il meccanismo Carbon Bond IV relativo al modello UAM (Urban Airshed Model) dell'EPA. Attualmente sono frequentemente utilizzati i risultati del modello EMEP per fornire condizioni iniziali ed al contorno a modelli fotochimici a piccola scala. EMEP utilizza un proprio meccanismo chimico MSC-W.

- Questi meccanismi chimici risultano elaborati e ottimizzati su situazioni tipiche del continente americano (SAPRC, CB-IV) o del nord Europa (EMEP MSC-W). Ovviamente differiscono da quelle tipiche mediterranee per più di un aspetto: nella chimica dell'atmosfera fondamentale, nelle situazioni fisico - meteorologiche dei bassi strati, che solitamente modulano e talvolta dominano il comportamento degli inquinanti fotochimici.
- I meccanismi chimici si differenziano quindi soprattutto per i diversi approcci con cui affrontano il problema dell'aggregazione, sostanzialmente in termini di meccanismi lumped molecule (SAPRC e in parte EMEP MSC-W) o lumped structure (CB IV).
- Il meccanismo SAPRC si caratterizza per una notevole flessibilità nella fase di aggregazione (all'interno dell'approccio lumped molecule), che in buona parte può essere decisa dall'utente/sperimentatore.
- Il meccanismo CB IV adotta l'approccio lumped structure; tuttavia la struttura delle aggregazioni è quasi completamente fissata.
- Il meccanismo EMEP MSC-W adotta in parte l'approccio lumped molecule ed è inserito in un modello a larga scala che ne limita l'applicabilità ad eventi di smog fotochimico su scala ridotta. Il fatto che il modello sia lagrangiano conduce a difficoltà nella rappresentazione per scambi boundary layer - libera troposfera. Tale modello è ottimizzato per studiare eventi di trasporto transfrontaliero e deposizioni acide. Solo negli ultimi anni si è sviluppata una versione euleriana del modello.
- Tutti i moduli considerati non includono la chimica delle fasi acquosa ed eterogenea.
- La mancanza delle fasi liquida ed eterogenea nei moduli chimici dei suddetti modelli rappresenta una forte limitazione, soprattutto sulle nostre regioni, per le condizioni climatiche.
- Ciò porta a trascurare reazioni chimiche fondamentali, non tanto per la formazione di acido nitrico e composti dello zolfo, che rappresentano comunque prodotti terminali, quanto per il processo di formazione di acido nitroso e il conseguente innesco radicalico ai processi fotochimici ad esso dovuto nelle prime ore del mattino, effetto cruciale in Italia a causa della radiazione notevole (che innesca la

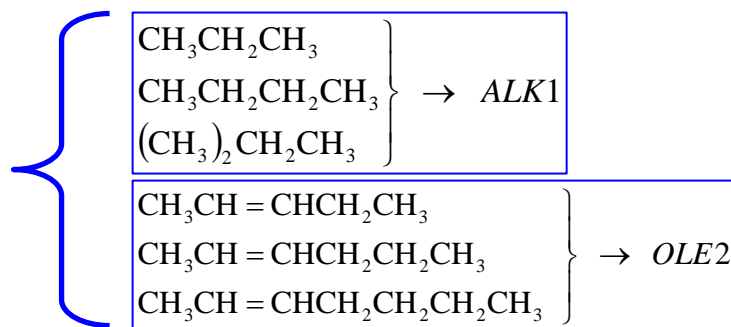
fotolisi) rispetto a nord America e nord Europa e per la conseguente dinamica del boundary layer.

- Le emissioni biogeniche presentano peculiarità nel bacino del Mediterraneo: esse portano a ridimensionare il ruolo dell'isoprene e a dover valutare attentamente l'importanza dei terpeni.
- L'approccio lumped structure rappresenta una via razionale per accorpare varie specie in base a criteri oggettivi (soprattutto in mancanza di dati su costanti cinetiche, velocità di reazione e inventari delle emissioni), tuttavia l'approccio lumped molecule appare più consistente dal punto di vista dello "sviluppo reattivo" (si fanno reagire insieme specie con simili velocità di reazione).

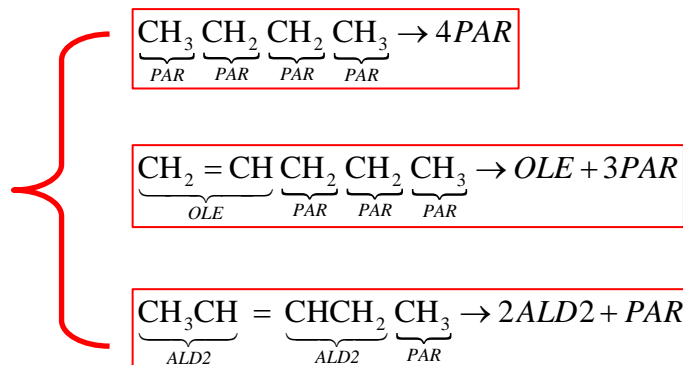
Il problema dell'aggregazione non può essere risolto a priori, ma va considerato di volta in volta in base alle caratteristiche della specifica applicazione dei modelli.

In conclusione quindi per quanto riguarda i meccanismi chimici SAPRC e CB-IV analizzati, non è possibile a priori ritenere uno dei due più accurato e prestante dell'altro. Come spesso accade, la scelta del meccanismo migliore dipende dalla realtà da analizzare, soprattutto in termini di conoscenza che si ha del sistema. Se non si dispone di dati accurati rispetto alla chimica (soprattutto organica) in termini di costanti cinetiche, velocità di reazione e inventario delle emissioni, il meccanismo CB-IV fornirebbe comunque un metodo razionale per aggregare le specie chimiche. Nel caso, invece, si avessero a disposizione in maniera dettagliata queste informazioni, l'approccio lumped molecule del SAPRC dovrebbe garantire una maggiore affidabilità. A ciò si aggiunge la maggiore flessibilità di quest'ultimo meccanismo, che consente aggregazioni che tengano conto delle specie importanti per la zona in esame, come i terpeni per il bacino del Mediterraneo. La formulazione dinamica del modello EMEP, orientata al trasporto transfrontaliero e alle deposizioni acide, non presenta caratteristiche particolarmente interessanti dal punto di vista dell'analisi locale o regionale di episodi più o meno acuti di inquinamento fotochimico.

SAPRC97, COCOH97
 (Carter, W. et al. 1997):
molecole raggruppate



Carbon Bond IV
 (Gery, M. et al. 1988)
strutture raggruppate

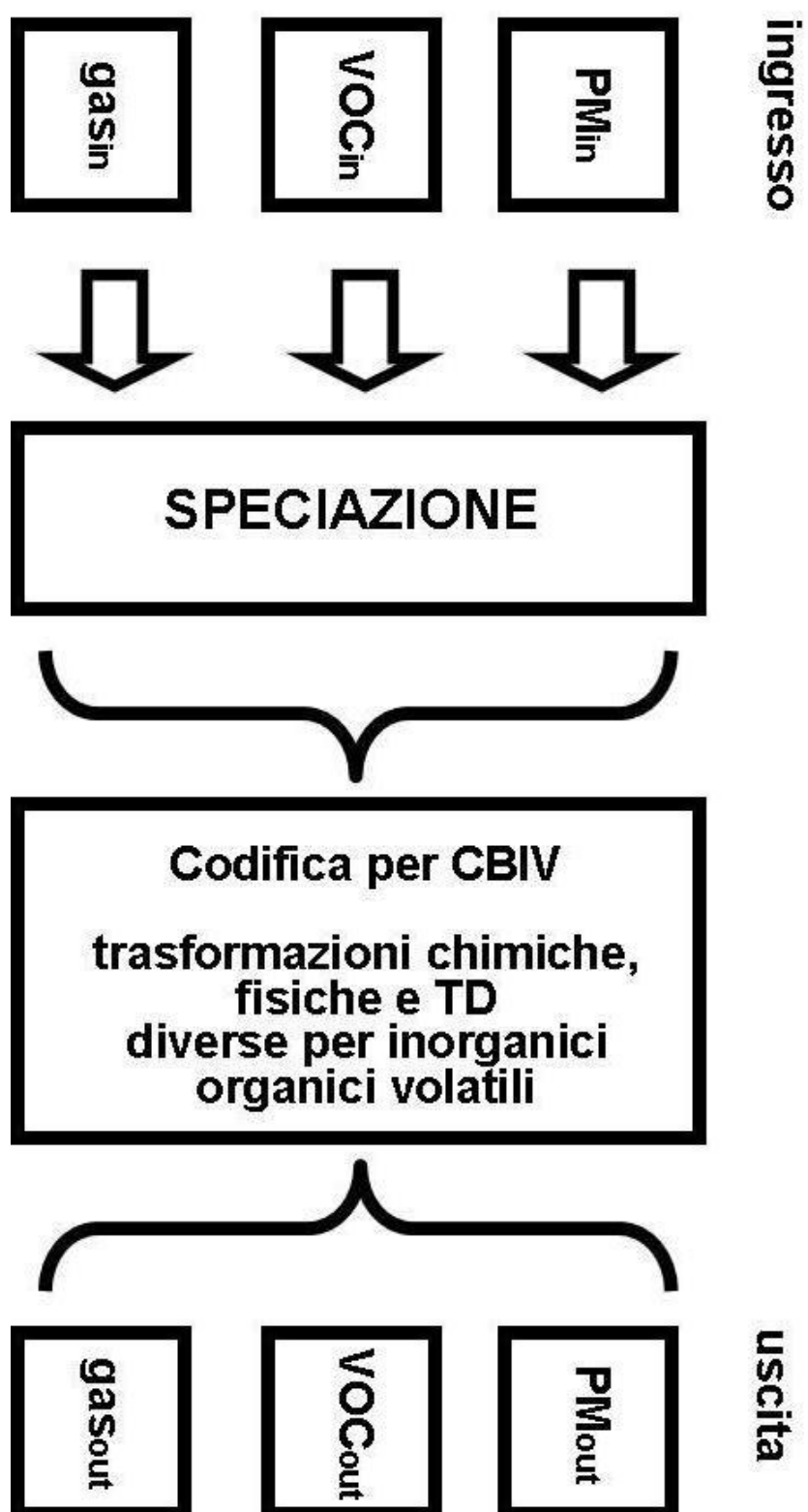


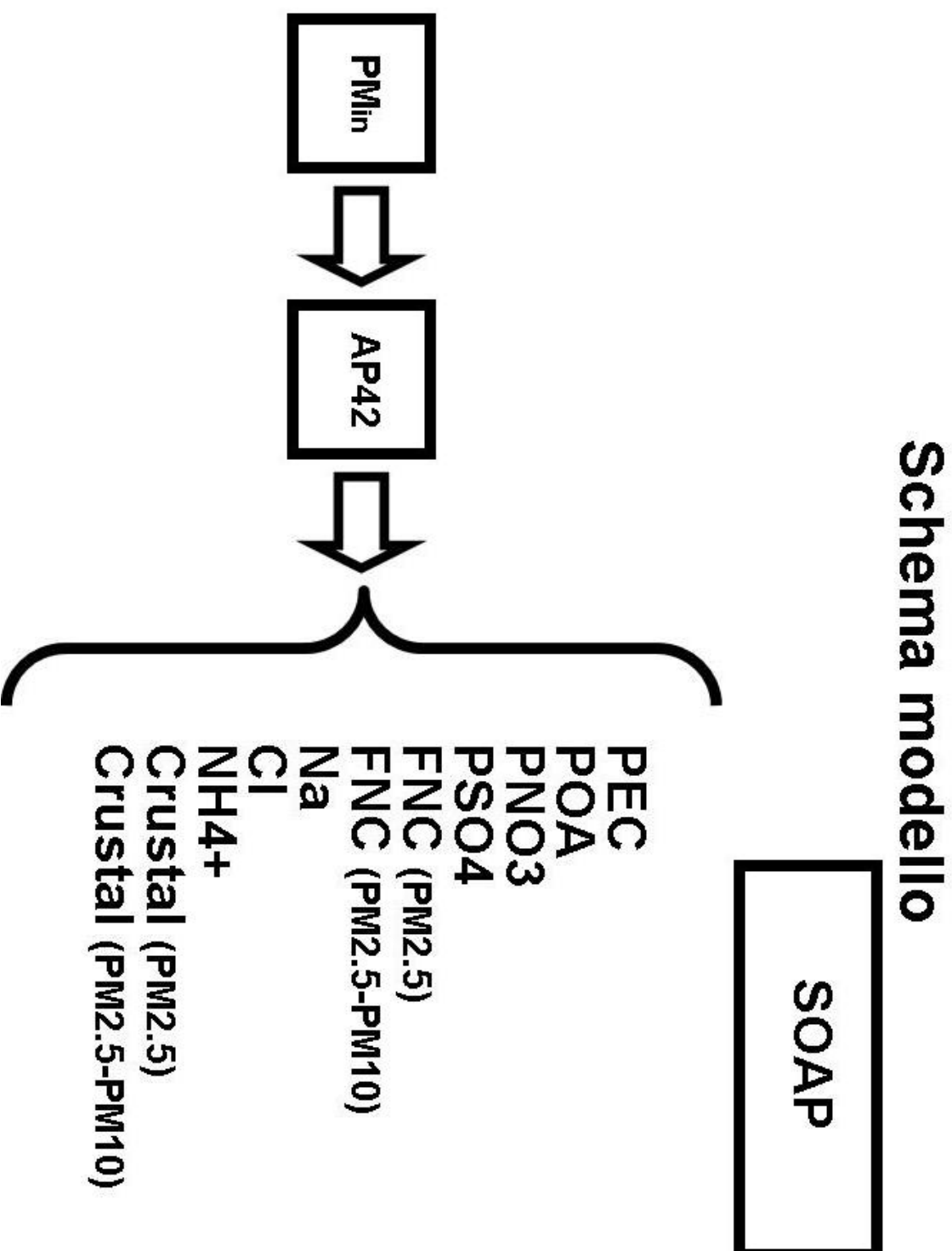
Schema 3.1. : esempi dei diversi modi di speciazione

	SAPRC97		Carbon Bond IV
Alcani	ALK1	=>	~3 PAR
	ALK2	=>	~7 PAR
Aromatici	ARO1	=>	TOL
	ARO2	=>	XYL + 0.67PAR
Etilene	ETHE	=>	ETH
Alcheni	OLE1	=>	OLE + 2.2PAR
	OLE2	=>	2 ALD2 + 0.8PAR
	OLE3	=>	ISOP
Formaldeide	HCHO	=>	FORM
Aldeidi	CCHO	=>	ALD2
	RCHO	=>	ALD2 + PAR

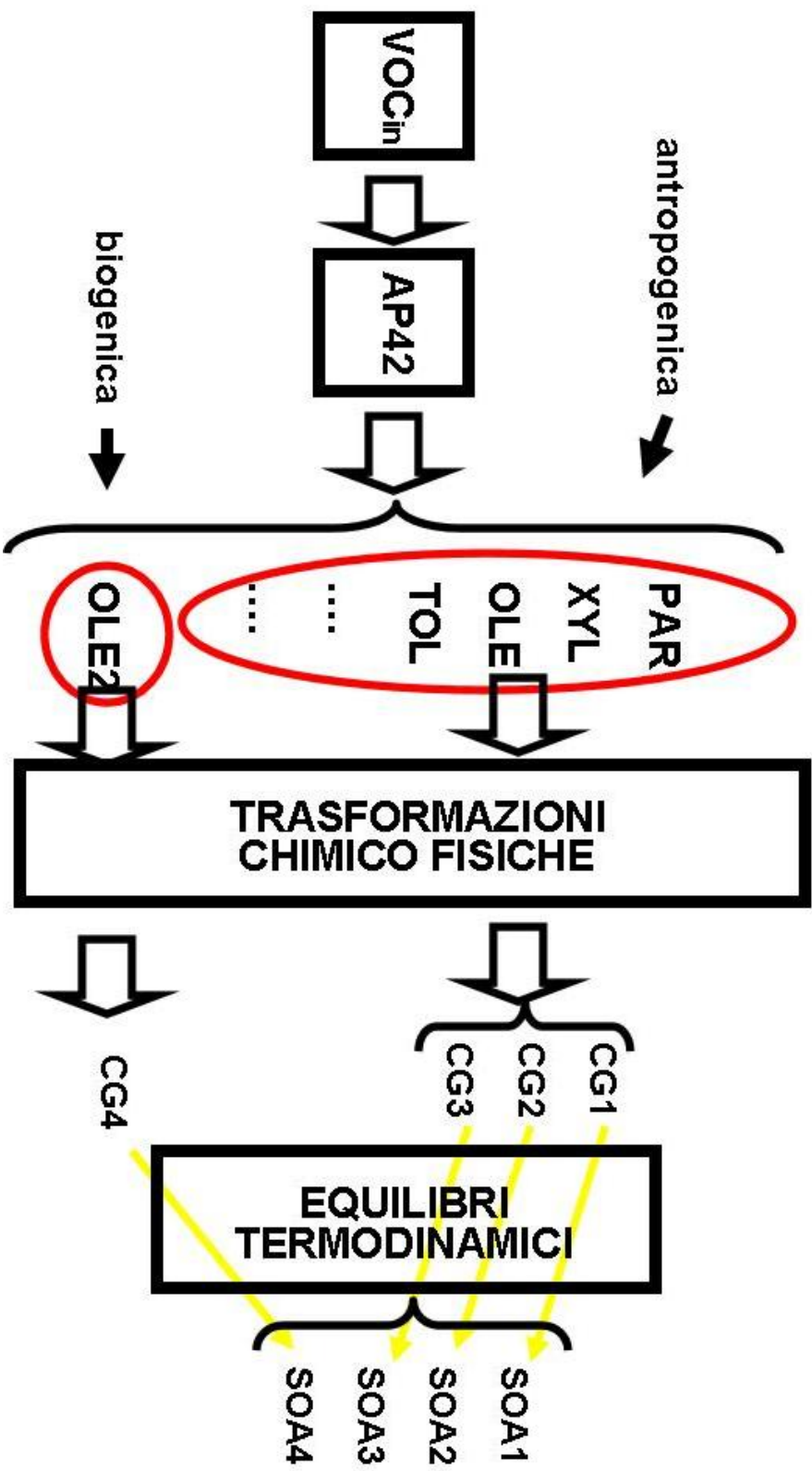
Schema 3.2. :Corrispondenze SAPR CBIV

Schema modello





Schema modello



CB4 VOC Precursor	Condensable Gas Species	Aerosol Yield (ppm/ppm)	Saturation Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$ at 281.5 K)	Heat of vaporizationD Hvap (J mole^{-1})	Molecular Weight (g mole^{-1})
PAR	CCG3	9.24	0.007	0	150
OLE	CG3	9.24	0.007	0	150
TOL	CG1	0.07	0.023	156,250	150
TOL	CG2	0.137	0.674	156,250	150
XYL	CG1	0.044	0.023	156,250	150
XYL	CG2	0.192	0.674	156,250	150
CRES	CG3	0.036	0.007	0	150
OLE2	CG4	0.136	0.008	0	180

Tabella 3.1. : Caratteristiche fisiche speciazione CBI

Tabella 3.2. : Esempi di speciazione PM10 per alcune sorgenti

Sorgente	EC	OC
Generatore elettrico a olio distilato	0.19	0.24
Generatore elettrico a gas naturale	0	0.6
Veicolo a benzina strade generiche	0.19	0.58
Strade asfaltate	0.01	0.17
Inceneritore	0.035	0.0068

3.3 La modellazione dell'aerosol atmosferico

Con il termine aerosol atmosferico o particolato atmosferico ci si riferisce ad un'ampia classe di sostanze con diverse proprietà chimiche e fisiche presenti in atmosfera sotto forma di particelle liquide (con esclusione dell'acqua pura) o solide. L'aerosol atmosferico è sinonimo di eterogeneità chimica. Le emissioni di PM originano dalla natura (suolo, aerosol marino, incendi, pollini, eruzioni vulcaniche) e dalle attività dell'uomo, in particolare dal settore dei trasporti su gomma; possono

essere emesse direttamente dalla sorgente o formarsi in atmosfera per trasformazione di emissioni gassose di ossidi di zolfo (SO_x), ossidi di azoto (NO_x) e Composti Organici Volatili (VOC). La quantità di polveri totale, senza discriminare la dimensione, viene indicata col termine Particolato Totale Sospeso (PTS). Con PM10 si indica la frazione del particolato con diametro inferiore a 10 µm (PM10), mentre con PM2.5 si indica la frazione di particolato con diametro inferiore a 2.5 µm. In letteratura sono proposti diversi valori per il rapporto PM10/PTS: quello su cui converge il maggior numero di studi si attesta a 0.7–0.8.

Uno dei parametri più importanti per la definizione delle proprietà dell'aerosol è la sua dimensione. Infatti essa influisce sugli effetti di rimozione dall'atmosfera, sugli effetti sulla salute umana e sulla visibilità attraverso il fenomeno di scattering della radiazione. Le dimensioni lineari del particolato misurato in atmosfera variano di un fattore 1000; esse vanno infatti dai nm (10^{-9} m) ai µm (10^{-6} m). La variazione indicata nelle dimensioni lineari si traduce in una differenza di un fattore 10^9 nel volume delle particelle tra i due estremi dello spettro. La dimensione del particolato viene espressa attraverso il diametro aerodinamico equivalente (Seinfeld and Pandis, 1998) definito come il diametro di una particella avente velocità di deposizione uguale a quella di una particella sferica con densità unitaria, definizione necessaria poiché, mentre le particelle liquide possono essere considerate sferiche, le particelle solide sono di forma irregolare. Una prima distinzione dell'aerosol atmosferico in funzione delle sue dimensioni è quella in fine mode (particelle fini) e coarse mode (particelle grandi). La soglia che separa i due tipi di particelle non è ben definita, ma è compresa tra 1 e 3 µm. Particelle di diverse dimensioni, oltre ad avere in generale diversa composizione chimica, sono caratterizzate da diverso comportamento fisico, origine da diverse sorgenti o diversi meccanismi di formazione ed hanno diversi effetti sulla salute umana. Le particelle fini sono composte essenzialmente da solfati, acidi, nitrati, carbonio elementare, carbonio organico e metalli. Il particolato di dimensioni maggiori può derivare da particolari attività industriali, da processi di erosione della crosta terrestre o avere origini biogeniche.

Il particolato fine ha tempi medi di residenza in atmosfera dell'ordine di giorni o settimane e, durante questo tempo, è in grado di percorrere, trasportato dal vento, distanze dell'ordine delle centinaia di km. Il particolato grezzo invece ha tempi medi di residenza in atmosfera dell'ordine di minuti o ore, e le distanze tipiche di percorrenza

sono inferiori alla decina di km. Per la modellazione dell'aerosol atmosferico, le proprietà caratteristiche devono essere espresse attraverso relazioni numeriche, che descrivono le **proprietà della singola particella** e la **distribuzione in numero, superficie e volume (o massa)** di una popolazione di particelle.

3.4 Nucleazione

Attraverso la nucleazione, con l'agglomerazione di molecole di vapore supersaturate, si formano nuove particelle in atmosfera. Si parla di nucleazione omomolecolare quando il processo interessa una singola specie, e di nucleazione eteromolecolare quando interessa più specie chimiche. Inoltre si parla di nucleazione omogenea quando avviene in assenza di superfici o materiale esterno estraneo; viceversa si parla di nucleazione eterogenea (Seinfeld, 1986).

3.5 Condensazione

I processi di crescita del particolato atmosferico (condensazione e dissoluzione) sono caratterizzati da una prima fase d'equilibrio tra la fase gassosa e quella aerosol. In questa fase, ipotizzando il processo di condensazione, si ha la diffusione delle molecole gassose verso la superficie della particella. Nella seconda fase la molecola viene catturata dalla superficie della particella che accresce così il suo volume. Se la superficie della particella è rivestita da una pellicola acquosa e se il gas si discioglie in essa, si parla di dissoluzione. Se invece la superficie è secca si parla di condensazione.

3.6 Trasferimento di massa gas-particella

Il processo di condensazione/evaporazione viene modellato pensando ad una fase di trasferimento di molecole dalla fase vapore alla fase aerosol o viceversa. Esistono diversi metodi per simulare il trasferimento di massa; alcuni di questi vengono brevemente illustrati.

- **Approccio cinetico:** L'approccio simula il trasferimento di massa assumendo che la fase vapore non sia in equilibrio con la fase aerosol (cioè la pressione di vapore di

una sostanza in fase aerosol non è uguale alla pressione parziale della sostanza in fase vapore).

- **Approccio di equilibrio** Assume che il trasferimento di massa del vapore tra la fase bulk e la superficie della particella sia istantaneo. Ipotesi di equilibrio non valida per particelle di grosse dimensioni in ambiente freddo e poco inquinato (Seinfeld et al., 1998). È stato dimostrato ad esempio (Dassios and Pandis, 1999) che per NH_4NO_3 le scale temporali per l'equilibrio sono di qualche secondo per particelle piccole (decine di nm), di decine di minuti per particelle di diametro attorno a $1\text{ }\mu\text{m}$ e ore per particelle più grosse.
- **Approccio ibrido** Nell'approccio ibrido (Pandis et al., 1994; Lurmann et al., 1997) si assume che vi sia equilibrio tra la concentrazione del vapore in bulk (C_g) e l'intera fase aerosol, senza riferimento ad intervalli dimensionali particolari.

3.7 Sostanze inorganiche

Il processo di condensazione delle specie organiche in fase gassosa può portare alla formazione di aerosol (sali) secondari, non sempre emessi anche direttamente in atmosfera. Tali sostanze all'interno degli aerosol vengono spesso indicate con un acronimo derivante dalla terminologia inglese: SIA, Secondary Inorganic Aerosol. Sono stati sviluppati diversi modelli per la previsione della formazione degli aerosol inorganici e della loro fase. Un confronto tra alcuni di questi modelli è stato recentemente mostrato in Zhang et al. (2000).

Le specie prese in considerazione da questi modelli sono tipicamente:

- fase gassosa: NH_3 , HCl , HNO_3 , H_2O
- fase liquida: H_2O , NH_4^+ , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , H^+ , Na^+ , Cl^- , HSO_4^- , H_2SO_4
- fase solida: Na_2SO_4 , NaHSO_4 , NaCl , NaNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}(\text{SO}_4)$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

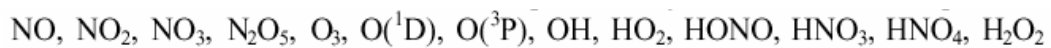
Tutti i modelli individuano un sistema (composto da specie in fase liquida e solida e, non sempre, anche in fase gassosa) di cui viene calcolato l'equilibrio minimizzando l'energia libera di Gibbs, calcolata in funzione dei potenziali chimici e dell'attività delle specie.

3.8 Sostanze organiche

Gli aerosol organici secondari (SOA, Secondary Organic Aerosol) si formano a seguito delle reazioni che coinvolgono gas organici reattivi (ROG o VOC) presenti in atmosfera e specie ossidanti. Le specie ossidanti maggiormente attive in ambiente urbano sono O_3 , attivo giorno e notte, OH, attivo solo di giorno, e NO_3 , attivo solo di notte poiché di giorno si fotolizza in NO_2 in tempi dell'ordine di 10 s (Jacob 2000). Le reazioni di ossidazione che portano alla produzione di SOA sono molto complesse e ancora non totalmente comprese.

3.9 Chimica in fase gassosa

I meccanismi chimici utilizzati dalla maggior parte dei modelli attuali sono stati discussi nel capitolo 3 e sono illustrati con maggior dettaglio nell'annesso 2. Il meccanismo chimico deve essere opportunamente ampliato se viene introdotto un modello per la formazione di aerosol. Ad esempio, quasi tutti i meccanismi chimici utilizzano le stesse specie inorganiche; esse sono tipicamente:



A tali specie devono essere obbligatoriamente aggiunti ammoniaca e biossido di zolfo, quando il meccanismo chimico in fase gassosa viene introdotto in un modello per la formazione di aerosol. Inoltre, per quanto riguarda le specie organiche, un aspetto importante del meccanismo chimico in fase gassosa, quando lo si voglia introdurre in un modello per aerosol, è la modalità di lumping. Questo aspetto infatti assume notevole importanza nella produzione di aerosol organici secondari (SOA).

3.10 Chimica in fase acquosa

L'acqua in fase liquida è in grado di catturare gas e particelle già formate. Le sostanze catturate possono reagire chimicamente e cedere all'atmosfera specie totalmente diverse quando l'acqua evapora. Molte di queste reazioni che coinvolgono inquinanti atmosferici sono state definite teoricamente (e.g. Seinfeld and Pandis, 1998), risultano molto complesse e la loro soluzione in un modello 3D per la qualità dell'aria richiede tempi di calcolo considerevoli.

La concentrazione di una specie in fase acquosa dipende dall'equilibrio di questa con la sua fase gassosa. Tale equilibrio è dato dalla legge di Henry, che stabilisce una proporzionalità tra la pressione parziale della specie in fase gassosa e la concentrazione della specie in fase acquosa. Il coefficiente di proporzionalità è appunto la “costante” di Henry, che è generalmente una funzione decrescente della temperatura, indicando una maggiore solubilità dei gas al diminuire della temperatura. Una volta disciolte in fase acquosa molte sostanze si dissociano in ioni la cui concentrazione dipende dal loro equilibrio termodinamico. Una volta in fase acquosa alcune specie agiscono come ossidanti di altre specie presenti; tra i maggiori ossidanti vi sono, ad esempio, ozono, perossido di idrogeno e alcuni perossidi organici.

Tabella 3.3. PM inorganiche in diversi modelli

	$\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{H}_2\text{O} / \text{BC}$	Na^+, Cl^-	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{CO}_3^{2-}$
SCAPE	X	X	X
MARS	X		
ISORROPIA	X	X	
EQUISOLV II	X	X	X
SEQUILIB	X	X	
altri parametrici	X	X	

3.11 PM organiche

Tutti i modelli, in generale, trattano la parte primaria dei composti organici (OC) del PM, mentre i trattamenti della parte secondaria variano considerevolmente da modello a modello. Alcuni modelli utilizzano descrizione parametrica della formazione di SOA dalla quota di VOC primari presenti in funzione delle reazioni di ossidazione (REMSAD, UAM-LC). Altri modelli ripartiscono la fase gas da quella solida in funzione dei fenomeni di adsorbimento su una particella di una fase organica (DAQM-V2, Model3/CMAQ, UAM-AERO). Ancora, è possibile considerare la differenza tra composti idrofobici che si assorbono sulle PM e idrofili che si dissolvono nella fase acquosa delle PM (CIT, Model3/CMAQ).

Tabella 3.4. PM organiche in diversi modelli

	Primary OC	Comp. idrofobici	Comp. idrofobici	Specie non Volatili	Altro
CIT	X	5 gruppi	5 gruppi		42 specie condens.
DAQMV2	X	X			6 specie
GATOR	X			X	10 spec. solubili
Model3/CMAQ	X	X			6 specie
Model3/CMAQ EPRI - CARB	X	5 gruppi	5 gruppi		42 specie condens.
REMSAD	X				
SAQM AERO	X			X	
UAMAERO- LT	X	X			2 cond spec
UAM-LC	X				
URM	X			X	

CAPITOLO 4

METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI DEL PM₁₀ ORGANICO

4.1 Metodi di campionamento

Le vigenti tecniche di misurazione per la valutazione del livello dei principali inquinanti atmosferici sono contenuti nell'Allegato XI del DM 02/04/2002, in cui sono descritti i metodi di riferimento e le procedure per determinare l'equivalenza del metodo di riferimento con altre metodiche. Questo ultimo punto è molto importante perché le strumentazioni di analisi in continuo necessarie per la valutazione della qualità dell'aria e degli inquinanti presenti nelle stazioni di monitoraggio non utilizzano il metodo di riferimento per problemi tecnici (sarebbero necessari tempi e costi superiori), quindi necessiterebbero della certificazione di equivalenza per l'ottenimento di dati validi.

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misura del PM₁₀, riferito nella norma EN 12341 (allegato XI DM60/2002) è relativo alla determinazione *gravimetrica* e prevede:

- campionatore con separatore inerziale tipo EN a 8 ugelli con un flusso di 2-3 m³/h;
- filtro con D= 47mm, LV o LQ, o PTFE;
- temperatura mezzo filtrante ≤ temperatura ambiente +5°C;
- controllo portata con flussometro certificato;
- bilancia riproducibilità di 1 µg;
- condizionamento filtri prima e dopo il campionamento per 24h in ambiente a 20°C e con il 50% di umidità relativa.

La misura gravimetrica è il metodo più usato per la determinazione della quantità in massa del materiale particolato. Viene effettuata mediante una bilancia analitica in grado di misurare il peso di una sostanza da 10 microgrammi a 40 grammi. I *filtri* più usati si possono differenziare in base alla loro sensibilità all'umidità relativa, vi sono quelli più sensibili come:

- estere di cellulosa (millipore);
- fibra di quarzo;
- fibra di vetro (gelman tipo A/E);

oppure quelli poco influenzati dall'umidità relativa quali:

- teflon (Millipore o Sela Flotronics FM-37);
- policarbonato;
- PVC.

I filtri vengono inizialmente condizionati portandoli a valori di 20 °C e 50 % di umidità per 24 ore prima del campionamento e di nuovo immediatamente prima delle operazioni di pesata. Altri artefatti possono essere generati all'accumulo di cariche statiche sui filtri, specialmente per quelli in policarbonato e PVC.

Questi metodi di tipo *manuale* sono di solito preferiti per la ricerca, in quanto maggiormente conformi alle norme EN e perché permettono di fare analisi di tipo chimico sul particolato raccolto; sono invece poco usati nelle reti di monitoraggio, dato che richiedono l'intervento diretto e quotidiano di un operatore, e quindi non potrebbero essere usati in tutte le stazioni di rilevamento. Per questo motivo nelle reti si utilizzano dei sistemi di tipo *automatico*, che si dovrebbero basare su due elementi fondamentali:

- campionamento a temperatura ambiente;
- testa di campionamento equivalente a EN 12341.

Nella maggior parte dei casi le apparecchiature disponibili non soddisfano questi criteri e quindi portano ad errori nella valutazione della concentrazione del particolato. Gli errori dovuti alla non equivalenza delle teste di campionamento possono essere negativi o positivi in funzione della distribuzione granulometrica del particolato, mentre quelli dovuti alla temperatura di campionamento portano a risultati in difetto poiché normalmente il campione viene scaldato. L'entità di queste deviazioni è variabile dal 30 al 50% per il PM₁₀, mentre può raggiungere il 180% per il PM_{2.5} [CNR, 2002].

Il sistema di campionamento delle PM₁₀ è costituito nelle linee generali da:

1. la testa di prelievo;
2. il sistema di accumulo, di solito su filtro;
3. il sistema di rilevazione, che permette la valutazione della concentrazione di polveri, questo dispositivo ha il difetto che può generare calore.

4.1.1 Il campionatore EPA

Gli strumenti di tipo normale fanno in generale riferimento o alla normativa UNI EN 12341 oppure alle indicazioni EPA, la differenza principale tra le due normative risiede nella portata di funzionamento: 1 m³/h per l'EPA e 2.3 m³/h per l'UNI EN 12341, che va ad incidere principalmente sui costi.

La linea di campionamento, che è quella utilizzata da noi in questo lavoro di tesi, in figura 3.1. è costituita da una pompa a membrana e da un campionatore a basso volume con teste di campionamento per PM₁₀ e PM_{2.5}.

Nel campionatore l'aria entra dall'alto grazie alla depressione creata dalla pompa aspirando dalla zona sottostante al filtro una portata costante. La testa di campionamento è dotata di una retina di protezione per evitare l'ingresso di materiale grossolano (come insetti ecc.) e di una copertura che protegge il sistema dalla pioggia. E' inoltre presente una bottiglia dove viene raccolta l'acqua che deriva dall'eventuale condensa dell'umidità.

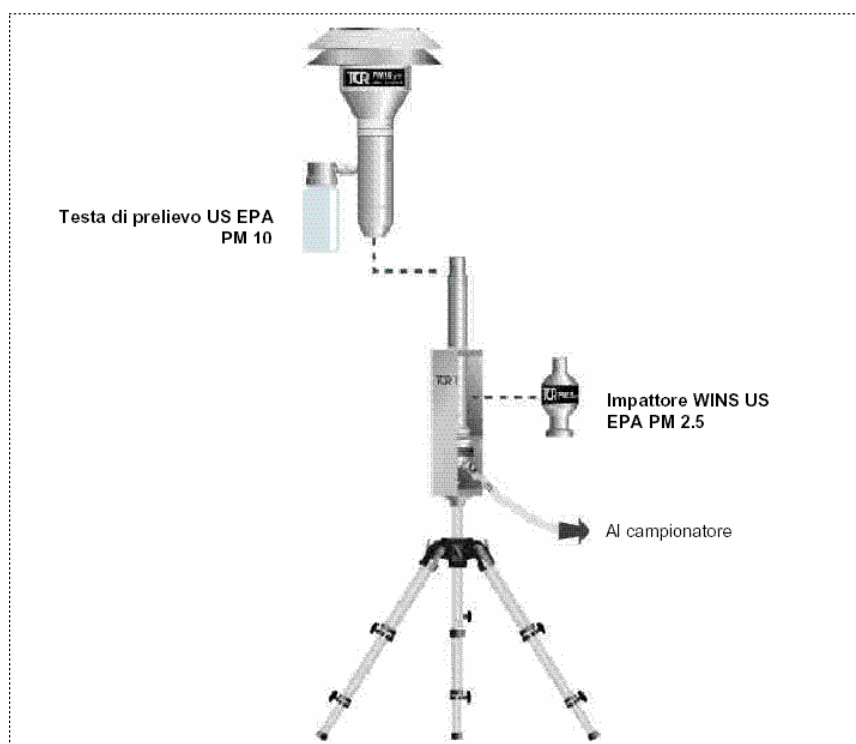


Figura 4.1: linea di campionamento

La testa di campionamento è costituita da un *impattore*, cioè un dispositivo di separazione granulometrica di tipo inerziale: nello strumento il flusso d'aria passa

attraverso un ugello alla cui uscita vi è una brusca deviazione, che è seguita solo dalle particelle aventi un diametro aerodinamico inferiore ad un dato diametro di taglio (parametro caratteristico per ogni impattatore).

La testa è responsabile del taglio dimensionale del campione da analizzare, che dipende dalla velocità del flusso e dall'entità del cambio di direzione imposto: per il PM_{10} ha un'efficienza di sedimentazione del 50% per le particelle con diametro $10\mu m$. In figura 3-2 è illustrata la testa di campionamento EPA. Per il monitoraggio del $PM_{2.5}$ si combina la testa EPA con un ciclone, i quali risultano in una curva di taglio molto simile a quella di riferimento per il $PM_{2.5}$ secondo l'EPA. In figura 3-3 è rappresentato il ciclone e la struttura completa testa più ciclone.

A valle dell'impattatore, il flusso viene convogliato per mezzo di un tubo sul filtro, che alla fine del campionamento viene pesato ed analizzato. Nel caso di analisi di $PM_{2.5}$ per aumentare l'efficienza di separazione, nell'impattatore $PM_{2.5}$ è presente un filtro imbevuto di olio che ha la funzione di trattenere le particelle più grandi.

Il principio sul quale si basa lo strumento è quello della separazione gas/solido per deposizione inerziale. Quando l'aria viene convogliata nella testa di campionamento è forzata a seguire determinate traiettorie imposte dalla geometria dall'apparecchio. In questa fase le particelle che sono presenti nella corrente, a causa della loro maggiore inerzia, conseguenza della maggiore massa, non riescono a seguire completamente la traiettoria del gas e si depositano sugli impattatori.

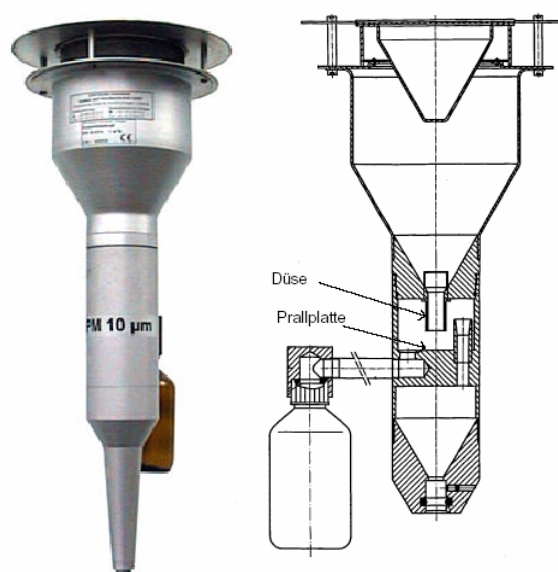


Figura 4.2: testa di campionamento

Il numero caratteristico di questo processo è il numero di Stokes, rapporto tra il tempo caratteristico della particella e il tempo caratteristico del moto del gas intorno all'ostacolo:

$$S_t = \frac{\tau}{L/u} = \frac{D_p^2 \rho_p C_c u}{18 \mu L}$$

Dove:

- C_c : fattore di correzione per particelle molto piccole;
 - u : velocità del gas;
 - D_p : diametro aerodinamico della particella;
 - ρ_p : densità della particella;
- μ : viscosità del mezzo.



Figura 4.3: ciclone per la selezione del PM_{2.5} e esempio di assemblaggio con la testa EPA.

4.1.2. Campionamento ad alto volume

Uno strumento utilizzato per molti anni in America e ad oggi anche in Europa (secondo la normativa UNI EN 12341) è il campionatore ad alto volume che permette di campionare ad una portata di 1-2 m³/min e poter raccogliere quantità di particolato atmosferico molto superiori a parità di tempo di prelievo in ordine a milligrammi in peso per campionamenti di 24 hr.

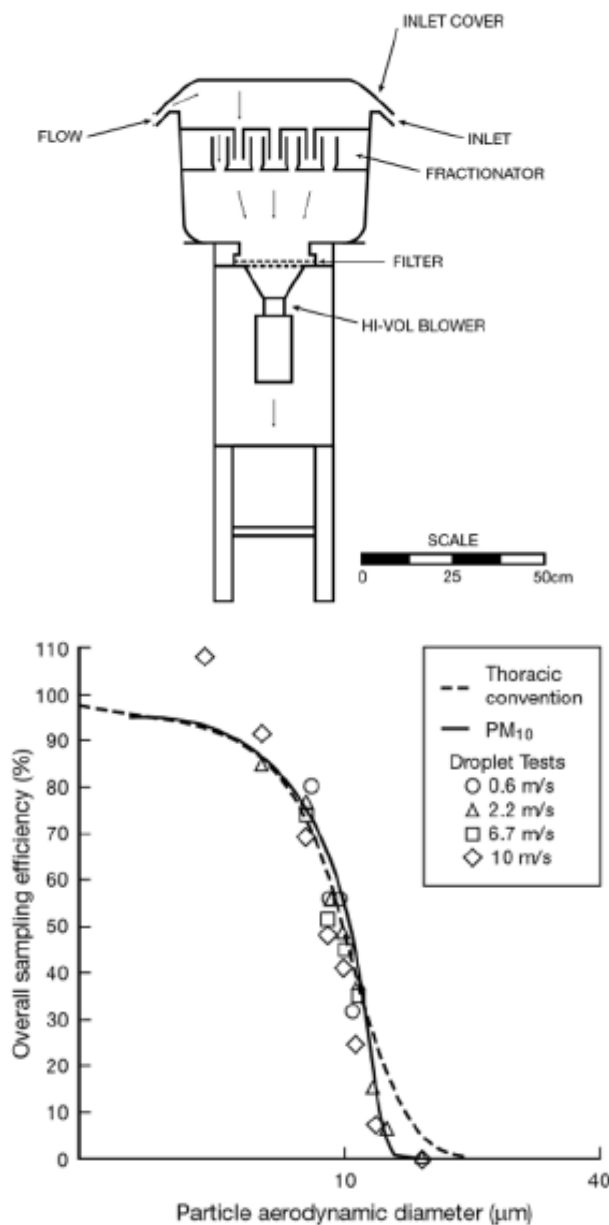


Fig 4.4: campionatore ad alto volume con efficienza di campionamento

4.1.3 Strumentazione di ricerca

Dal punto di vista scientifico gli sforzi si indirizzano non tanto nell'utilizzo di metodi automatici o di facile gestione ma soprattutto nell'impiego di strumentazione che permetta di ottenere i migliori risultati dal punto di vista della precisione e della riproducibilità della misura, nonché nel ricercare la maggior rappresentatività del campione misurato rispetto alla possibile natura del materiale particolato aerodisperso.

In particolare i metodi più utilizzati per la ricerca sono i metodi gravimetrici preferibilmente con campionatori ad alto volume (portate di aspirazione dell'aria dai 15 ai 25 m³/hr) oppure strumenti che possano simultaneamente realizzare le caratteristiche richieste dalla misura ponderale e quelle di ottenere un campione rappresentativo e che possa essere utilizzato in laboratorio per le determinazioni analitiche del caso.

Uno dei problemi maggiormente riscontrato dai ricercatori è la perdita di materiale organico semi-volatile (SVOCs) e inorganici tipo nitrato d'ammonio (NH₄NO₃) durante il campionamento delle PM₁₀. Infatti, per esempio, il TEOM, a causa della temperatura di riscaldamento dell'aria aspirata (circa 60°C) può determinare una sottostima della concentrazione delle PM dovuta appunto alla volatilizzazione di composti leggeri.

Altre tipologie di strumenti sia quelli automatici, descritti nel paragrafo precedente, che alcuni manuali non possono essere impiegati che per la determinazione ponderale, sia a causa del supporto che utilizzano sia per i tempi residenza del campionamento all'interno dell'apparecchiatura dopo il campionamento.

4.1.3.1 RAAS (Chemical Speciation Sampler)

Questo strumento, Reference Ambient Air Sampler, commercializzato da una nota ditta americana specializzata nel settore, permette di campionare simultaneamente su quattro differenti filtri l'aria da monitorare. Attraverso un'unica linea di prelievo, sulla quale è montata la testa di selezione PM₁₀ o PM_{2.5}, si preleva l'aria dall'ambiente, questa poi viene separata in quattro condotte che con una differente portata fanno depositare le particelle sugli appositi filtri. Questo strumento è particolarmente indicato per studiare la natura chimica delle PM, in quanto permette di effettuare simultaneamente differenti analisi di laboratorio su campioni di PM prelevati simultaneamente.

4.1.3.2 RAMS (real-time-ambient-mass-sampler)

Questa strumentazione è realizzata accoppiando un tubo diffusore (denuder), Nafion dryer e un campionatore TEOM, che utilizza filtri di teflon, il tutto implementato con un filtro sandwich utilizzato per intrappolare materiale semi-volatile

(nitrati e composti organici) che si perderebbero nelle particelle raccolte. Lo strumento è realizzato su due linee parallele per poter ottenere un valore di “bianco” da confrontare. La portata del campionatore è pari a 16,7 L/m, con una testa di campionamento costituita da un ciclone che separa le particelle del diametro aerodinamico desiderato (PM10–PM2.5).

Questo strumento è indicato per tenere in conto anche il contributo alle PM dovuto a materiale organico semi-volatile e da nitrato d'ammonio.

Oltre alla determinazione gravimetrica, questo strumento, grazie alla tipologia dei filtri utilizzati permette, attraverso al cromatografia ionica di determinare la quantità di SO_4^{2-} , NO_3^- .

Considerando un semplice TEOM, è stato verificato che, la misura ponderale di questo strumento, soprattutto per le PM2.5 viene sottostimata fino al 15%, a causa della perdita di composti volatili. Questo non succede con l'apparecchiatura RAMS appena descritta, Pang et al. 2001.

4.1.3.3 Boss- W Boss

Lo strumento Boss consiste di due canali che aspirano una portata pari a 35 L/min ognuno dopo essere stata preselezionata da una testa di campionamento PM10. Uno dei due canali chiamato "monitor" la portata di aria passa prima attraverso un diffusore costituito da 14 strips di charcoal-impregnated cellulose filter paper (CIF). Il diffusore è seguito da un filtro costituito da filtri in fibra di quarzo a loro volta seguiti da altri filtri tipo CIF. Questi ultimi servono a catturare il particolato fine costituito da SO_4^{2-} , NO_3^- , materiale carbonioso e nitrato di ammonio e SVOCs. Nel canale chiamato "bianco" viene fatta passare la stessa portata di aria, filtrata da filtri di fibra di quarzo, per rimuovere le particelle. Infine l'aria filtrata viene fatta passare attraverso un diffusore con un filtro per captare i composti organici in fase gas. Infine la massa totale di PM è data dalla somma del materiale non volatile raccolto sul filtro di quarzo nel canale "monitor" più il particolato NO_3^- e gli SVOCs raccolti sul CIF sempre nel canale "monitor". Tutto corretto in base ai valori del canale bianco.

La variante chiamata W-Boss consiste in uno strumento che permette di campionare per periodi di almeno una settimana le PM, la sua portata è di circa 3-8

L/min. In definitiva, tralasciando alcuni accorgimenti tecnici, lo strumento è il medesimo di quello appena descritto.

4.1.3.4 VAPS (Versatile Air Pollution Sampler)

Questo strumento è particolarmente indicato per le analisi qualitative sul PM, dato che divide la porta in tre linee ognuna delle quali campiona le particelle su tipologie di filtri differenti: filtri di teflon, quarzo e nylon. Ognuno di questi indicato per un tipo di analisi differente

4.2 Metodi di analisi e caratterizzazione del PM₁₀

La caratterizzazione del particolato atmosferico è un problema di grande interesse ed attualità e contemporaneamente di grande difficoltà. Normale che ad interessarsene se ne siano interessati numerosi laboratori, e che siano state intraprese strade diverse, a volte convergenti ed a volte discordanti.

Le difficoltà nascono sia dall'oggetto stesso dello studio di per se mutevole, spazialmente a causa dell'influenza delle caratteristiche della zona (direzione del vento, gardo di traffico, attività industriali, boschi), ed anche temporalmente a causa di una certa variabilità sia giornaliera che stagionale, sia dal fatto che EC ed OC sono definizioni operative e non analitiche per cui un minimo di incertezza è ineliminabile.

4.2.1 Variazioni stagionali e giornaliere del PM

Lonati et al. (2003) hanno osservato comportamenti caratteristici nella distribuzione dimensionale delle particelle sospese nell'area urbana di Milano per le stagioni calde e fredde e per i giorni lavorativi e feriali.

Le concentrazioni più alte vengono registrate il mercoledì, mentre alla domenica si registrano concentrazioni in media del 25% inferiori a quella dei giorni lavorativi, diretta conseguenza del ridotto traffico automobilistico.

La distribuzione dimensionale nelle diverse stagioni presenta un comportamento simile, con il 99.8% con un diametro sotto il 1 μm con la distribuzione della domenica traslata verso valori inferiori. Le differenze nelle distribuzioni sono più evidenti per

granulometrie superiori, dal momento che al di sotto di $0.4\ \mu\text{m}$ gli andamenti tendono a coincidere.

Nella stagione fredda il numero totale di particelle è del 40% superiore che nel periodo caldo: questo aumento è dovuto alla maggior presenza delle particelle sotto i $0.65\ \mu\text{m}$ di origine secondaria, mentre per la frazione grossolana la situazione è simile.

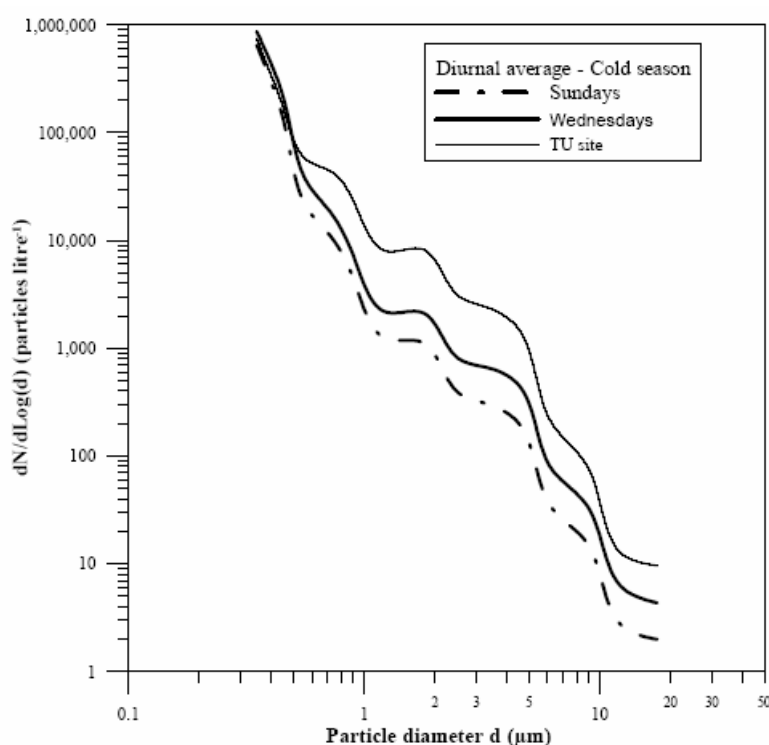


Figure 1 – Particle size distributions: UB site cold period and TU site

PM cut size	Cold season		Warm season	
	Wednesdays	Sundays	Wednesdays	Sundays
PM10	66.0	47.6	54.2	42.1
PM2.5	47.8	37.6	25.3	23.4
PM1	43.9	34.7	21.7	20.6

Fig. 4.5 Concentrazioni giornaliere per PM10, PM2.5 e PM1

Quindi il ridotto traffico alla domenica influenza la concentrazione di particelle con dimensioni superiori a $0.5\ \mu\text{m}$, mentre ha un effetto limitato sulle particelle di dimensioni inferiori che hanno un'origine più diffusa.

Nelle misure raccolte di domenica il contributo percentuale della frazione fine è maggiore che nei giorni lavorativi: nella stagione fredda in media il PM2.5 e PM1 contano rispettivamente per il 77 e 70%, mentre nella stagione calda siamo al 59 e 52%.

Nelle misure raccolte di mercoledì tutte le distribuzioni si spostano verso valori più bassi: il contributo del PM_{2.5} è circa 69% (stagione fredda) e 47% (stagione calda), mentre il PM₁ rispettivamente per il 63 e 40%.

Il maggior contributo della frazione fine nei giorni festivi è dovuto alla riduzione della frazione grossolana, e non ad una maggiore presenza di quella fine, infatti rispetto ai giorni lavorativi la frazione grossolana è ridotta del 55% mentre quella fine solo del 25%.

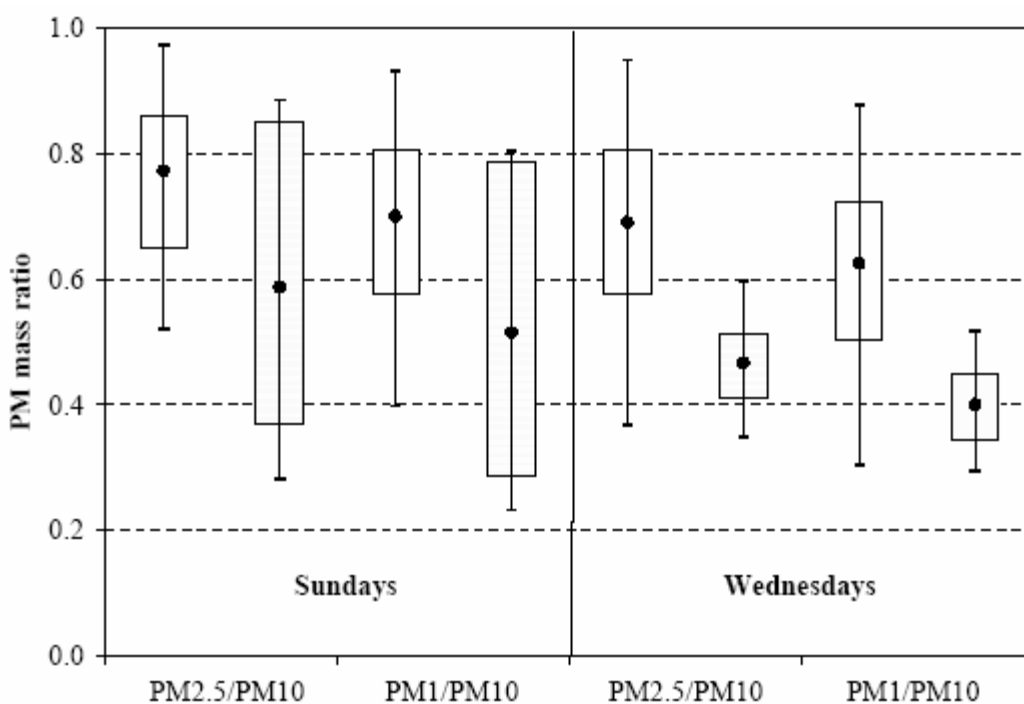


Fig. 4.6 Rapporti di massa tra le varie componenti (in bianco stagione fredda, in grigio stagione calda)

4.2.2 Caratterizzazione tramite spettroscopia infrarossa

L'analisi infrarossa presenta una serie di vantaggi rispetto ai metodi tradizionali: non è distruttiva, non necessita di operazioni di estrazione, dà informazioni su una vasta parte dei composti organici ed inorganici, dà informazioni sulle classi presenti indipendentemente dal carico di carbonio ed inoltre grazie alla sua alta sensibilità permette test anche con campioni con piccole quantità in massa. Aspetto negativo il fatto che ad essere identificata è la classe ma non il composto/molecola.

Questa metodologia era stata messa da parte, solo i recenti progressi tecnici hanno permesso di superare un certo numero di difficoltà. Ultimi a riutilizzare questo metodo nell'analisi del particolato sono stati Allen et al (1994).

Ad oggi questo tipo di analisi permette di caratterizzare composti organici, solfati, nitrati, specie ammoniacali, in particolare si ottengono buoni risultati per le stime dei solfati e nitrati che risultano in accordo con quelli raggiunti da altri metodi.

Gruppo	Banda di frequenza [cm-1]
Ioni solfati SO ₄ ⁼	580-635
Ioni bisolfati HSO ₄ ⁻	580-635
Ioni nitrato NO ₃ ⁻	818-838
Ioni ammonio NH ₄ ⁺	1250-1540
Acqua	1600-1700
Carbonio alifatico C-H	2800-3000
Carbonio carbonilico C=O	1640-1850
Alcoli C-OH	3500-3750
Carbonio elementare	650-666 (difficile identificazione)
Alcheni	1640-1650
Aromatici	3030

Tabella 4.1. : Banda di frequenza per alcuni gruppi

In tabella 4.1 sono riportate le bande di risonanza per i gruppi più comuni

4.2.3 Metodi di caratterizzazione EC ed OC

Il 1996 PM AQCD (U.S. Environmental Protection Agency, 1996) pubblicò una lista con alcuni metodi per la misura del EC e OC nel particolato atmosferico, e descrisse il metodo termico con riflessione ottica (TOR), basato sull'ossidazione termica con manganese, che era il metodo più utilizzato negli Stati Uniti al tempo.

Nei metodi di separazione termica, l'OC e l'EC trasformati dal calore sono ossidati a CO₂ e quantificati da un detector infrarosso non dispersivo o

elettrochimicamente oppure la CO_2 può essere ridotta a CH_4 e quantificato da un detector di fiamma ionizzata (FID). I diversi metodi danno risultati simili per TC ma non per EC ed OC.

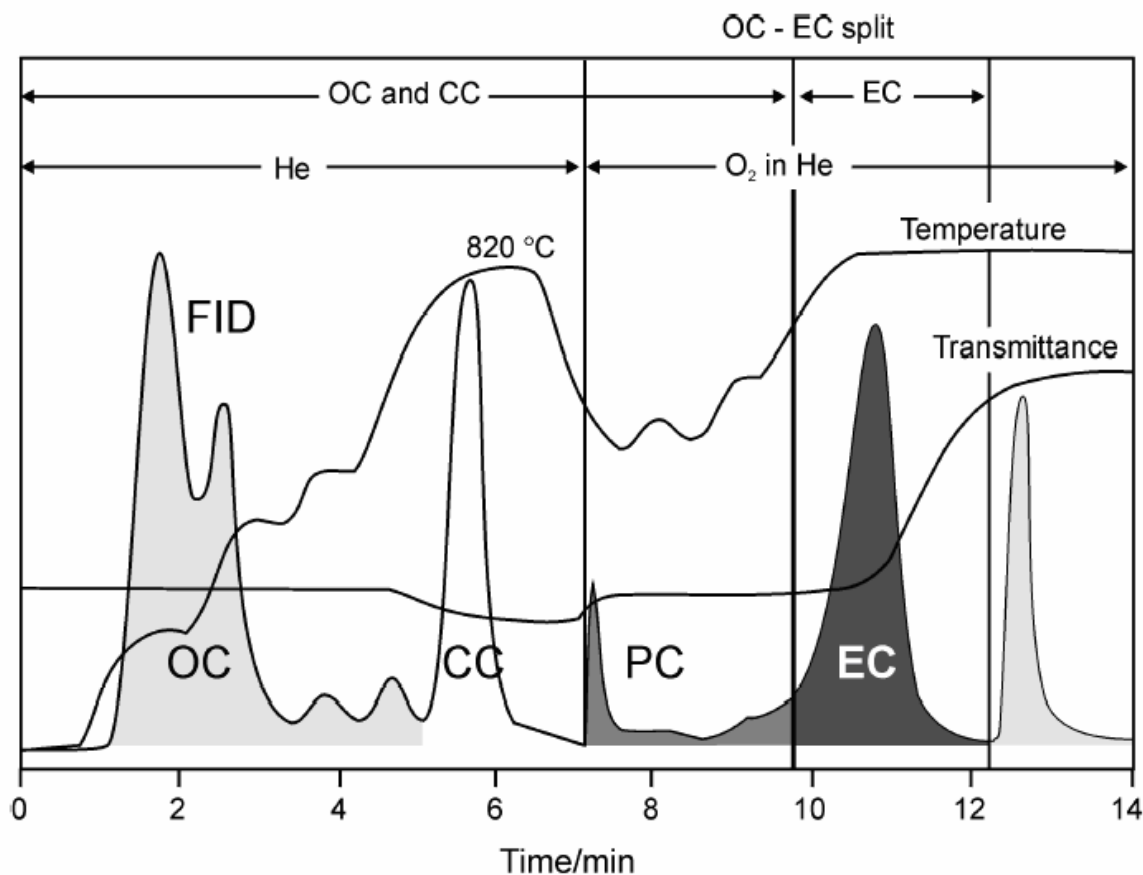


Fig. 4.7 Termogramma con trasmittanza

In un studio di comparazione tra i metodi (Countess, 1990), era stato mostrato come fosse necessario minimizzare o correggere il carbonio piroliticamente generato (PEC) e come i CC contenuti nel fumo di legna e negli esausti di automobile potessero fungere da interferenza per alcuni dei metodi presi in esame. Recentemente, Lavanchy et al.(1999) ha riportato uno studio in cui l'operazione di ossidazione catalitica è stata modificata col fine di minimizzare la pirolisi del OC e nello stesso tempo il contributo del CaCO_3 . Il sistema usa 2 forni, uno a 340°C e l'altro a 650°C . Il campione su filtro è posizionato su un supporto mobile, che viene prima scaldato velocemente nel forno a 650°C per un solo minuto in modo da minimizzare il char.

Quindi viene inserito nella zona a 340°C del forno a 2 stadi. In entrambi gli stadi l'OC viene ossidato a CO₂ per la presenza di O₂. Il secondo passo richiede 42 min. Il filtro viene spostato nella seconda zona del forno. Durante questa terza, l'EC è ossidato a CO₂ a 650°C per 32 minuti. È stato dimostrato che questa temperatura è sufficiente ad ossidare completamente l'EC, ma solo l'1% del CaCO₃ viene vaporizzato (Lavanchy et al, 1997). Per testare la quantità di char, sono stati confrontati i loro risultati con quelli ottenuti con il metodo di riferimento tedesco per la misura di EC ed OC (Petzold and Niesser, 1995), nel quale si utilizza una estrazione in solvente per rimuovere gli organici prima della combustione. Lavanchy et al. (1999) registrano un'alta correlazione ($R^2=0.97$) tra l'ossidazione termica ed il metodo tedesco del VDI. La retta del EC: la linea EC VDI è 0.92, mentre l'intercetta è -0.37 µg cm⁻². Sono stati riportati anche i limiti di utilizzo: 1.3 µg per l'EC e 1.8 µg per l'OC.

Il char pirolitico è corretto nell'analisi termo ottica. Nell'analisi termo ottica del carbonio (Birch and cary, 1996; Chow et al. 1993), piccole quantità dal filtro di quarzo sono inserite in un (carbon analyzer) analizzatore di carbonio e riscaldato in elio per far volatilizzare il carbonio organico. Quindi, la temperatura viene ridotta, e viene flussato ossigeno, in modo che i composti volatilizzati siano ossidati a CO₂, ridotti a metano (su un catalizzatore di MnO₂) e misurati in un detector di fiamma ionizzata. In modo da valutare la porzione di OC che pirolizza , un laser He-Ne tiene sotto controllo la riflessione (o trasmissione) del campione. Con i processi pirolitici, il campione diventa più scuro e la sua riflettanza cala. Quindi, quando il carbonio elementare viene rimosso, il filtro si rischiarizza e la trasmissione della luce migliora man mano che il va avanti. La divisione tra EC ed OC è considerata il momento in cui la riflessione raggiunge il suo valore (minimo) prepirolisi, il materiale carbonioso rimosso prima di questo valore è considerato organico, quello dopo elementare.

Il metodo termico con trasmissione ottica (TOT) è simile al TOR con la differenza che ad essere monitorata sul filtro non è la riflessione ma la trasmissione della luce. Il metodo TOT di Birch e Cary (1996) consiste in un processo a due stadi, in cui il primo viene condotto in elio, mentre il secondo in una miscela con il 10% in ossigeno. La temperatura è portata a circa 820°C in elio, durante questa fase gli organici ed i carbonati vengono volatilizzati. Nella seconda fase, la temperatura del forno è

ridotta e quindi riportata a circa 860°C. durante questa seconda fase vengono effettuate le correzioni per la pirolisi e la misurazione del EC. La figura mostra un esempio di termogramma, dove sono indicate temperatura, trasmissione e risposta del FID. I picchi corrispondono a OC, CC, EC ed al carbonio pirolitico (PC). Come mostra la figura, l'alta temperatura del primo stadio porta alla decomposizione dei CC. L'abilità di quantificare il PC è molto importante soprattutto in zone dove ci siano alti valori del rapporto per EC/OC, in quanto permette la volatilizzazione di ogni organico senza che questo vada a compromettere la misura del EC.

Il metodo 5040 dell'istituto nazionale per la salute e la sicurezza dei lavoratori (NIOSH) per il monitoraggio del EC come segnalatore del particolato da esausti di diesel è basato sul metodo TOT (Birch e Cary 1996), mentre il metodo richiesto dal progetto IMPROVE è il TOR (Chow et al., 2000). Chow et al. (2000) hanno confrontato le misure del EC, OC e TC ottenute dal NIOSH e dal IMPROVE. I due metodi differiscono nelle scelte per la temperatura e per l'atmosfera utilizzata nella speciazione del carbonio, oltre all'uso della riflessione della luce nel IMPROVE ed a quello della trasmissione nel NIOSH. Nel protocollo seguito per l'IMPROVE il carbonio organico viene misurato a 120, 250, 450 e 550°C in un'atmosfera non ossidativa (He), mentre il carbonio elementare a 650, 700 e 800°C in atmosfera ossidante. Il metodo NIOSH differisce nel suo protocollo termico, che registra il carbonio organico a 250, 500, 650 e 850°C in un'atmosfera non ossidante (He), mentre il carbonio elementare a 650, 750 e 850°C in un'atmosfera ossidante. L'alta temperatura raggiunta prima dell'aggiunta dell'ossigeno nel metodo NIOSH è necessario per quantificare il particolato carbonioso, che evolve tra 650 e 830°C (Birch e Cary, 1996). I due metodi differiscono inoltre nella scelta del tempo di residenza ad ogni temperatura di set point. In generale i tempi di residenza sono superiori per l'IMPROVE paragonati a quelli del NIOSH.

Chow et al. (2000) analizzarono 60 campioni su filtro di quarzo a rappresentanza di una vasta categoria di composizioni e concentrazioni di aerosol. Le misurazioni di carbonio totale (TC) da entrambi i protocolli sono risultate in buon accordo, con nessuna differenza statisticamente rilevante. Mentre differenze statisticamente rilevanti si osservano nella determinazione della frazione del TC indicata come EC, le misure del IMPROVE danno generalmente valori maggiori per l'EC rispetto alle misure secondo

NIOSH. Questa differenza è attribuita allo stadio a 850°C in atmosfera ossidante nel protocollo NIOSH. Chow et al. compararono le misure di OC per i due protocolli e scoprirono che i due metodi mostravano buon accordo quando la stadio a 850°C nel metodo NIOSH non veniva incluso nella determinazione del OC. C'era anche la differenza nella scelta tra riflessione e trasmissione della luce per regolare il fenomeno della pirolisi, benché questa differenza sia poco importante per filtri molto carichi per i quali né la riflessione né la trasmissione della luce è in grado di avvertire il minimo inscurimento dovuto alla pirolisi. Poiché EC ed OC hanno definizioni empiriche, Chow et al. compresero l'importanza di mantenere informazioni ausiliari quando vengono riportate misure di EC ed OC ottenute con queste tecniche, in modo da rendere significativi paragoni tra risultati ottenuti in siti differenti usando questi metodi.

Un ulteriore miglioramento di queste tecniche si è avuto con il metodo dell'analisi del gas evoluto (EGA), descritto da Grosjean et al. (1994), che nonostante comporti una spesa molto superiore è un metodo di real time. Questa tecnica comporta la combustione dei campioni di particolato atmosferico in ambiente ossidante mentre la temperatura sale da 100 a 600°C. la quantità di CO₂ formata contiene informazioni sulla volatilità dei composti organici che fanno parte del aerosol. Grosjean et al (1994) raccolsero termogrammi sia per specifici composti chimici che per specifiche sorgenti (ad esempio il traffico veicolare). Da questi dati suggeriscono che l'EGA possa dimostrarsi utile nelle applicazioni di rintracciamento delle sorgenti. Kirchstetter et al (2000) e Novakov et al (1997) usarono l'EGA per la comprensione di difetti delle tecniche di campionamento degli organici.

Anche la definizione di black carbon (BC) è utilizzata, in aggiunta all'EC determinata attraverso metodi termici e termico/ottici (Penner e novakov, 1996). Sia BC che EC definiscono una frazione simile di aerosol, ma EC è determinata sulla base di proprietà termiche, mentre BC tende ad incontrare difficoltà nella calibrazione (Hitzenberger e al, 1996). Lavanchy et al (1999) compararono le loro misure del EC, determinate tramite ossidazione catalitica, con quelle di BC determinate con un aethalometer nei medesimi siti, e trovarono come il fattore di calibrazione indicato dal produttore fosse dell'ordine di 2 volte quello trovato da loro. È possibile calcolare un coefficiente di assorbimento specifico teorico (Ba) dalla teoria di Mie avendo a

disposizione la distribuzione delle dimensioni e degli indici di rifrazione, solitamente BC negli aerosol ha valori per Ba tra 3 e 17 m^2g^{-1} (Hitzenberger et al 1996). Il Ba è definito come assorbimento per concentrazione in massa e può essere calcolato da un campione, dalla massa totale depositata e dal segnale di assorbimento per filtro carico e scarico. Spesso, quando non sono disponibili misure dirette, sono stati utilizzati valori di Ba nell'ordine di 10 m^2g^{-1} (Hitzenberger et al 1996).

I paesi europei stanno cercando di stabilire gli standard di inquinamento atmosferico riguardanti i veicoli diesel, una delle principali sorgenti di BC nelle aree urbane (Hitzenberger et al 1996) e per questo è indispensabile accuratezza nella determinazione di Ba. Hitzenberger et al (1996) investigarono sull'opportunità di utilizzare un fotometro a sfera integrata come adeguato sistema di misura per il contenuto di BC e per il coefficiente di assorbimento. Basato su campioni raccolti in un periodo di 10 giorni nel Maggio 1994, determinarono come il valore solitamente assunto di 10 m^2g^{-1} era applicabile anche per il BC nel aerosol trovato a Vienna.

Hitzenberger et al (1999) ha riportato in uno studio dove il metodo a sfera integrata viene comparato all'aethalometer (Hansen et al, 1984), al metodo termico di Cachier et al (1989) ed il metodo termo/ottico di Birch e Cary (1996). Il coefficiente d'assorbimento che venivano ottenuti da la sfera integrata e dal aethalometer sono risultati comparabili. La concentrazione di BC ottenuta dal aethalometer è il 23% di quella ottenuta mediante sfera integrata. Paragonato al metodo termico, la sfera integrata sovrastima la concentrazione di BC del 21%, paragonato al metodo termo/ottico, la sfera integrata si discosta del 5%. Comunque i dati non risultano strettamente correlati.

Nel 1986, la Carbenaceus Species Methods Comparison Study (CSMCS) fu condotta a Los Angeles, i vari metodi per la misura di queste specie furono comparati. Il CSMCS è stato menzionato nel 1996 dal PM AQCD (U.S: Enviromental Protection Agency, 1996). Hansen e McMurry (1990) compararono 2 metodi per la misura del carbonio elementare nel aerosol molto dissimili - raccolta tramite impattatore su filtro in quarzo, seguito da analisi del EC per ossidazione in elio con catalizzatore di MnO_2 , e misura in tempo reale attraverso un aethalometer (una tecnica di assorbimento ottico) - e trovarono un buon accordo tra questi 2 metodi. Il CSMCS trovò una precisione tra i

laboratori per il carbonio totale del 4.2% (Turpi et al , 2000). Comunque, poiché la differenza tra EC ed OC è di natura operativa, esiste una certa variabilità nelle misure di EC ed OC tra i diversi laboratori (ad esempio il 34% per l'EC [Turpi et al , 2000]). Le implicazioni nell'analisi dei dati sono 2: insieme ai dati sul particolato ottenuti va riportata la tecnica utilizzata e non devono essere portate avanti analisi comparative con dati provenienti da metodi diversi a meno che sia stata dimostrata la compatibilità tra questi.

Turpi et al , (1990) riportò di un analizzatore per particolato organico e carbonio elementare che opera in tempi ciclici inferiore ai 90 minuti. Questo analizzatore consiste in un campionatore su filtro ed un detector di carbonio termo/ottico. Il materiale organico assorbito viene termicamente desorbito dal filtro a 650°C e ossidato a 1000°C su un letto catalitico di MnO₂. La CO₂ che si forma viene convertita a metano su un catalizzatore di nickel, quindi il metano viene misurato in un FID. Il carbonio elementare viene ossidato in un'atmosfera al 98% elio ed al 2% ossigeno a 350°C. Si appronta la correzione per la conversione pirolitica di una parte del particolato organico. Lo strumento fu adoperato con una risoluzione di 2 ore durante il Southern California Air Quality Study (SCAQS) in 1987 (Turpin and Huntzicker, 1991), come durante la Carbenaceous Species Methods Comparison Study (CSMCS) in 1986.

4.2.4 Tecniche sviluppate da ricercatori mostrate al round robin di Vienna 2001

L'università di Vienna organizzò una tavola rotonda sui metodi di analisi dell'aerosol carbonioso raccolto su filtri di quarzo. Parteciparono 17 laboratori che avevano utilizzato 9 tecniche differenti.

Di seguito si riporta una panoramica dei vari metodi utilizzati con una breve descrizione:

- 1) VDI, estrazione in una miscela 50:50 in volume di toluene e 2 propanolo per la rimozione del carbonio organico estraibile, dopo il campione viene essiccato e posto sottovuoto per 24 ore il carbonio organico non-estraibile viene quindi

rimosso per termo desorbimento, il carbonio rimanente viene indicato come elementare. Strada alternativa nel VDI è separare la frazione carboniosa sfruttando anche la diversa stabilità termica, 2 stadi in ossigeno a 350°C e 620°C per rimuovere il carbonio organico, quindi scaldato a 700°C per determinare il carbonio elementare.

- 2) T2S flash heating a 2 gradi, il carbonio organico è ossidato per 42 min a 340°C in ossigeno puro, il carbonio rimanente, definito elementare, viene misurato a 650°C con un NDIR.
- 3) TMS, nei primi tre step il campione è riscaldato in una miscela elio/ossigeno 80:20 per 1 minuto a 130, 230 e 340°C, così vengono ottenute 3 frazioni organiche, il quarto step a 650°C in elio puro per 25 min. Il carbonio elementare si misura a 650°C in miscela elio ossigeno.
- 4) TOT (Thermal Optical Transmittance) la separazione viene portata avanti sfruttando la differenza di stabilità termica, i campioni vengono posti in una fornace orizzontale e riscaldati fino ad 800°C a 20°C/min. Durante l'esperimento un diodo laser misura la trasmittanza, che nella parte iniziale diminuisce a causa del charring del materiale organico, mentre comincia ad aumentare quando il carbonio elementare viene rimosso.
- 5) TOR (Thermal Optical Reflectance) metodo simile al TOT con un differente programma termico e ad essere misurata è la riflessione. Il carbonio organico viene volatilizzato a 120, 250, 450 e 550°C in elio puro, quindi il carbonio elementare viene bruciato in ossigeno elio 2:98, il carbonio viene convertito a metano tramite un catalizzatore di nickel e quantificato con un FID (Flame Ionization Detector).
- 6) TC (Total Carbon) il campione è bruciato a 900°C e ossidato con una miscela di ossido di cobalto e platino in fornace, la CO₂ prodotta viene quindi misurata da NDIR.

I risultati ottenuti dai vari laboratori sono poi stati confrontati (figura 4.8).

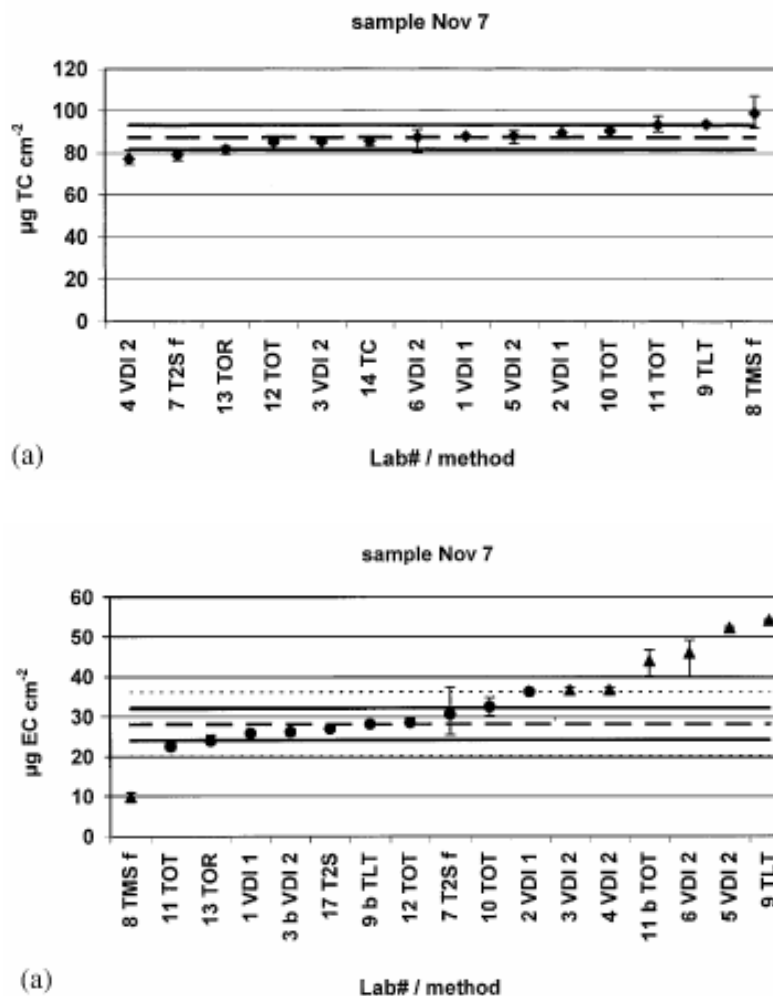


Fig. 4.8 Confronto misure di TC ed EC

Per quanto riguarda il TC i risultati sono consistenti con una deviazione del 7%, mentre le cose sono più complicate per OC e EC, dove è risultata una estrema variabilità

4.2.5 Identificazione degli IPA (idrocarburi policiclici aromatici)

Gli IPA sono stati tra le prime sostanze identificate come cancerogene, si formano durante fenomeni di combustione incompleta di materiale organico, ad esempio carbone, olio, legname e benzine. Sono costituiti da più anelli di benzene fusi in configurazioni lineari a tridimensionali.

Nell'ambiente urbano sono stati identificati più di 100 IPA, quelli più presenti vanno dal naftaline a due cicli al coronane a 7 cicli.

E' stato verificato un metodo per l'identificazione degli IPA nel particolato atmosferico raccolto su filtri di cellulosa, attraverso questa tecnica sono stati identificati 16 IPA.

Appaiono in atmosfera assorbiti su piccole particelle ($d < 5 \mu\text{m}$) ed in questo modo possono attraversare lunghe distanze.

Questa tecnica non necessita di pre-trattamento dei campioni, evitando così perdita di tempo ed operazioni di estrazione spesso costose.

La TGA è stata usata in primo luogo per trovare il programma termico appropriato al desorbimento degli IPA senza intaccare la struttura del filtro, per questo si è partiti con una scansione termica fino a 700°C con un heating rate di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (figura 4.9), si è notata una perdita di peso verso i $225/250^\circ\text{C}$, il filtro comincia a danneggiarsi a 300°C ed è degradato completamente a 420°C .

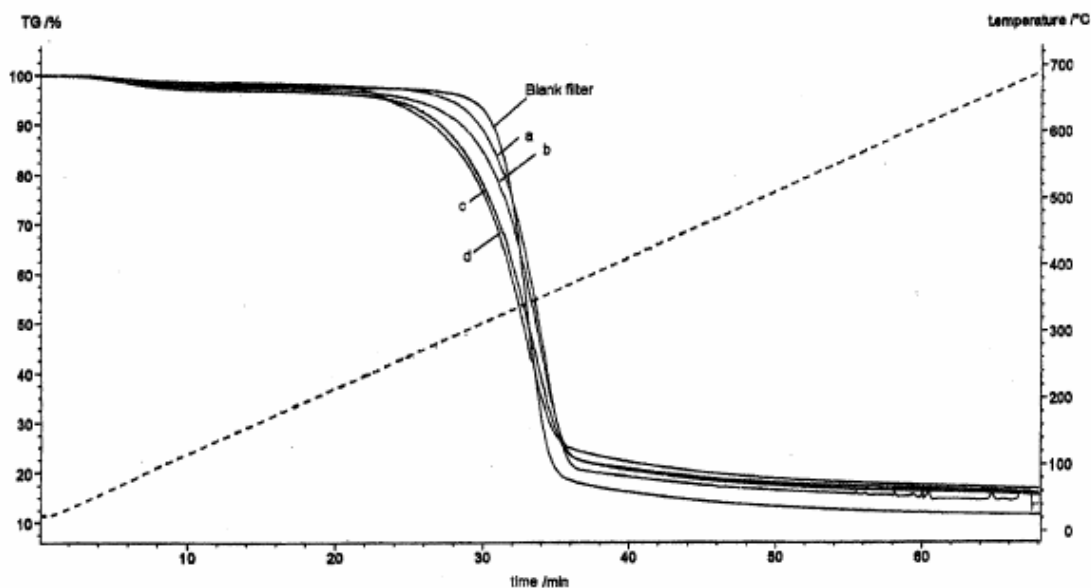


Fig. 4.9 Curve termogravimetriche di 4 campioni ed un bianco sottoposti ad una rampa fino a 700°C con velocità di riscaldamento $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Partendo da questo si è scelto un programma termico con riscaldamento fino a 250°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e dopo mantenere la temperatura costante per 30 min (figura 4.10). Il bianco perdeva il 3% di peso intorno ai 90°C e poi rimaneva costante, mentre i campioni perdevano fino al 20% nel periodo a 250°C .

Come ci si attendeva gli IPA con maggiore peso molecolare sono risultati più concentrati nel particolato rispetto a quelli leggeri a causa del diverso rapporto di distribuzione tra fase gassosa ed assorbita.

Si è registrato in generale un abbassamento dei livelli di IPA dovuto al miglioramento della qualità delle benzine e dei motori a combustione interna.

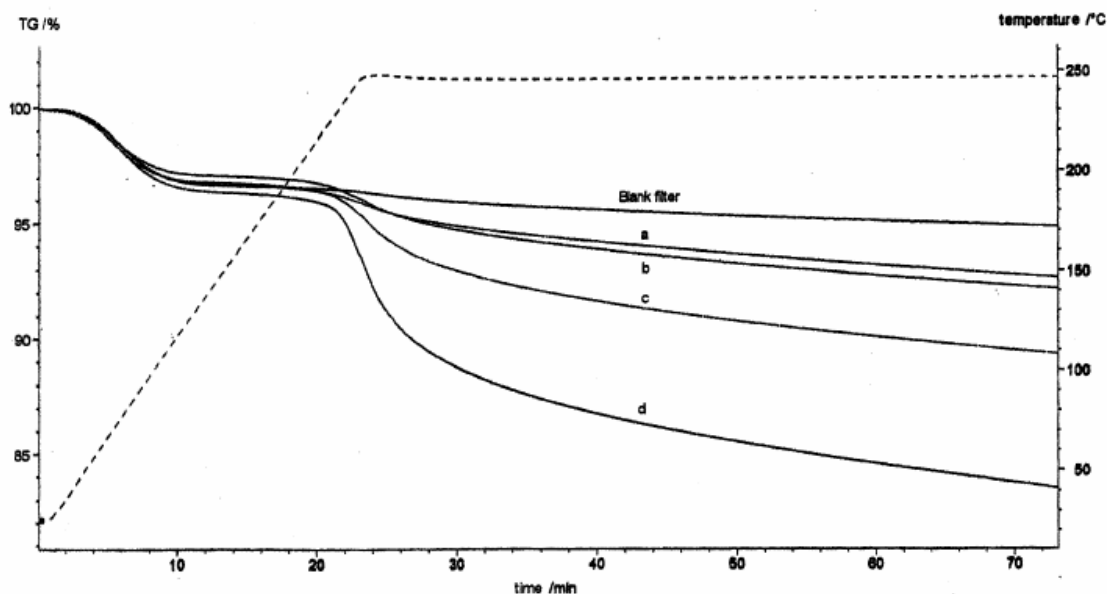


Fig. 4.10 Curve TG di 4 campioni ed un bianco sottoposti ad una rampa fino a 250°C con velocità di riscaldamento 10°C/min e poi andamento isoterma per 30 min

4.2.6. Identificazione di Composti inorganici e macromolecolari nel PM

Al fine di farsi una idea sulla composizione chimica della parte organica ed inorganica del particolato fine, sono stati analizzati e confrontati (Zappoli et al., 1999) i campioni provenienti da 3 diversi siti in Europa, caratterizzati da una situazione ben differenti.

I tre siti scelti sono:

1. Aspvreten (interno della Svezia): piccolo parco nazionale boschivo ad alcuni chilometri dalle strade, influenzato dalle correnti continentali e marine.
2. K-puszt (grande pianura ungherese): centro rurale tipico dell'Europa continentale.
3. San Pietro Capofiume (valle del Po Italia): alta densità di popolazione, attività industriale, agricola e commerciale intensiva.

I campioni sono stati raccolti con impattatori ad alto volume su filtri di quarzo con un tempo raccolta tra le 20 e le 48 ore, l'impattatore è stato dotato di un pre separatore che impediva la raccolta di particelle di dimensioni superiori a 1.5 μm .

Procedura analitica:

Il carbonio totale viene misurato tramite un analizzatore CHN.

La determinazione del carbonio inorganico avviene nello stesso modo solo preceduta da una acidificazione $\text{IC} = \text{TC} - \text{C misurato}$.

Per determinare l'EC i filtri sono posti in un forno a 350°C per 24 ore.

Per determinare l'ammontare dei composti organici solubili in acqua (WSOC) i filtri di quarzo vengono tenuti immersi per 16 ore in Milli-Q acqua (ultrapura a grado reagente). Solitamente il 75% del OC viene estratto in questo modo.

Per determinare l'ammontare dei composti organici non polari estraibili con solvente (SENOC) il filtro viene successivamente passato in un Soxhlet apparato con n-esano.

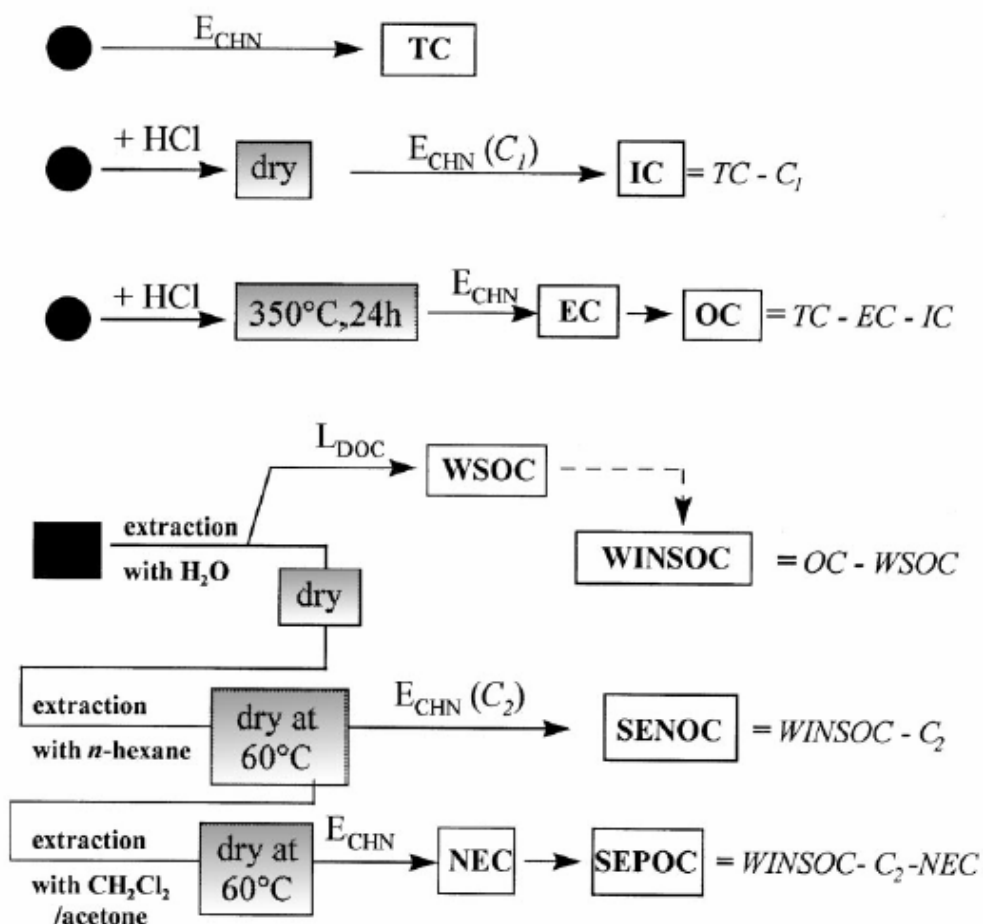


Fig. 4.11 : Schema riassuntivo separazioni

Per determinare l'ammontare dei composti organici polari estraibili con solvente (SEPOC) il filtro viene successivamente passato in un Soxhlet apparato con CH_2Cl_2 e acetone.

Sono stati confrontati 5 filtri che erano stati raccolti con condizioni meteorologiche stabili, naturalmente i risultati soffrono di incertezza a causa dell'assorbimento/rilascio di organici volatili, incertezze che non sono quantificabili.

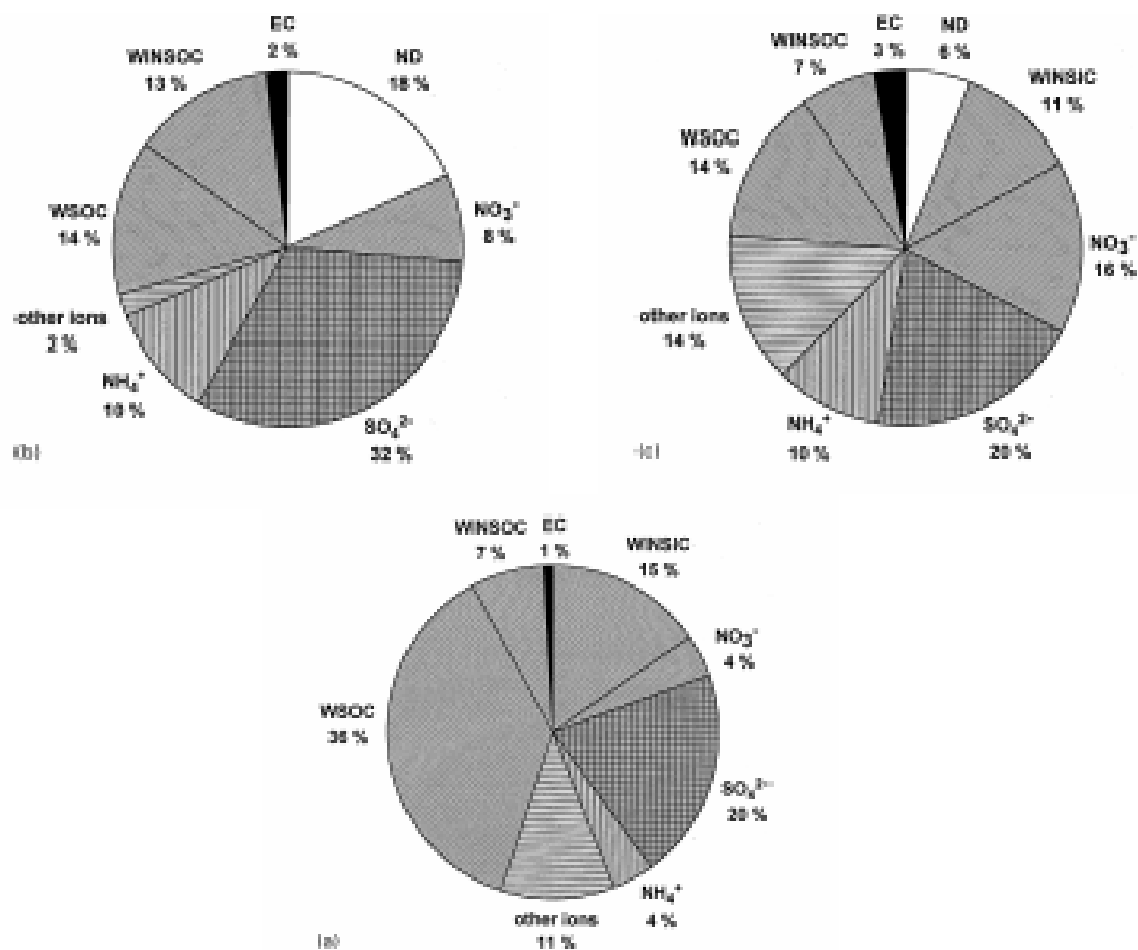


Fig 4.12 (A) Aspvreten (B) K-pusztá (C) San Pietro

Gray (1986) suggerì l'uso di un fattore tra 1.2 e 1.4 per convertire OC nella massa di materiale organico. Nel caso dei WSOC gruppi multi funzionali e ossigenati sono i principali costituenti, per questo motivo è stato adottato il valore 1.4 per la concentrazione dei WSOC, mentre 1.2 per WINSOC. La percentuale di EC per i 3 siti ha valori abbastanza vicini 1, 2, 3%. Mentre il contributo dei composti organici alla frazione di insolubili ha valori abbastanza differenti: 27% per I, 30% per S e 39% per H. La frazione non estraibile risulta composta da strutture organiche complesse di origine

antropogena o composti ad alto peso molecolare di origine biogenica. La frazione di organico estratta con solventi organici è una piccola percentuale di OC.

Principali risultati di questo lavoro:

1. la frazione solubile è molto alta in tutti e tre i siti dal 65 al 75%
2. il WSOC è il 50% nel sito boschivo, mentre nel sito rurale ed industriale è minore, 20%
3. oltre il 70% dei composti organici ha natura polare

4.2.7 Stima del carbonio contemporaneo e fossile

Un modello a 2 parametri per determinare il contenuto in carbone fossile e contemporaneo (Graham Bench, 2004) del $PM_{2.5}$ prevede la misurazioni del rapporto tra ^{14}C e C , in particolare si sfrutta il caso di assenza di ^{14}C nel materiale carbonioso fossile e la conoscenza del rapporto $^{14}C/C$ nei materiali carboniosi contemporanei.

Il radiocarbonio (^{14}C) è un radioisotopo naturale, che ossidato a CO_2 entra nella catena alimentare attraverso la fotosintesi, in questo modo tutta la materia vivente è caratterizzata da un caratteristico rapporto $^{14}C/C$.

Se il carbonio in un materiale ha un rapporto $^{14}C/C$ simile a quello atmosferico viene indicato come carbone contemporaneo.

Negli aerosol il particolato è principalmente di origine biogenica, proveniente dalla crescita, dai processi naturali, dalla distruzione e dall'uso antropogenico di alberi e piante.

Il livello esatto di questo rapporto dipende dall'origine del materiale, e può anche variare con il tempo nel caso che l'origine sia fumo da legna in quanto gli anelli interni di un tronco possono risalire anche a molti anni addietro.

Mentre materiali derivati dai combustibili fossili derivano da carbone che è rimasto sottoterra per un periodo superiore ai 5730 anni, che rappresenta la metà della vita del ^{14}C , questi sono liberi dal radiocarbonio e vengono indicati come materiali carboniosi fossili.

I carbonati rappresentano una ulteriore fonte di materiale spesso priva di ^{14}C e che quindi possono essere confusi con il carbon fossile.

Basandosi sull'assenza di ^{14}C nel carbon fossile e sulla conoscenza del rapporto $^{14}\text{C}/\text{C}$ è possibile valutare nel $\text{PM}_{2.5}$ quale è il contributo biogenico e quello fossile.

Metodo:

campioni 5 x 5 cm vengono tagliati e poi bruciati sotto vuoto a 900°C con CuO quale ossidatore, la CO_2 sviluppata viene isolata criogenicamente dagli altri prodotti di combustione e misurato tramite un manometro prima della conversione a grafite riducendola con idrogeno con catalizzatore di cobalto.

Il rapporto $^{14}\text{C}/\text{C}$ viene misurato in seguito da un AMS.

I fattori geologici e atmosferici in gioco giustificano l'ipotesi che il carbonio presente in aerosol può essere considerato come una miscela di carbonio biogenico e fossile.

L'utilizzo di questo modello a 2 componenti assume che il contributo di altre fonti sia assente o comunque trascurabile, se avessimo una presenza significativa di carbonati si avrebbe una sovrastima del carbonio fossile.

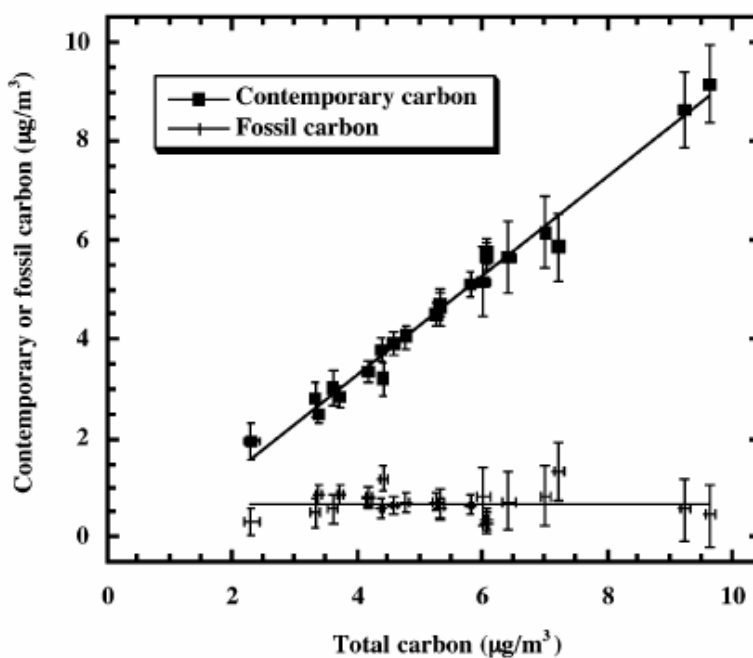


Fig 4.13 Rapporto tra carbonio contemporaneo e fossile

La concentrazione di carbonio fossile risulta costante ed indipendente al variare del contenuto in carbonio totale, mentre il carbonio contemporaneo varia proporzionalmente con il contenuto totale in carbonio (figura 4.13) e rappresenta la fonte principale di carbonio.

Questo metodo basato sul radiocarboni non è sufficiente ad un'identificazione delle sorgenti, ma risulta utile nella diversificazione delle stesse, e può quindi essere parte di un modello a recettori.

4.2.8 Identificazione del carbonio grafítico attraverso la conducibilità

La quantità di struttura grafítica è un parametro molto importante, sfruttabile per comprendere la composizione particolato atmosferico. La struttura grafítica è caratterizzata dalla delocalizzazione degli elettroni π nella struttura carboniosa, che contribuiscono alla sua conducibilità.

Così Yi Jin Jiang et al. (2002) misurando la conducibilità elettrica di un campione hanno stimato la quantità di materiale grafítico presente.

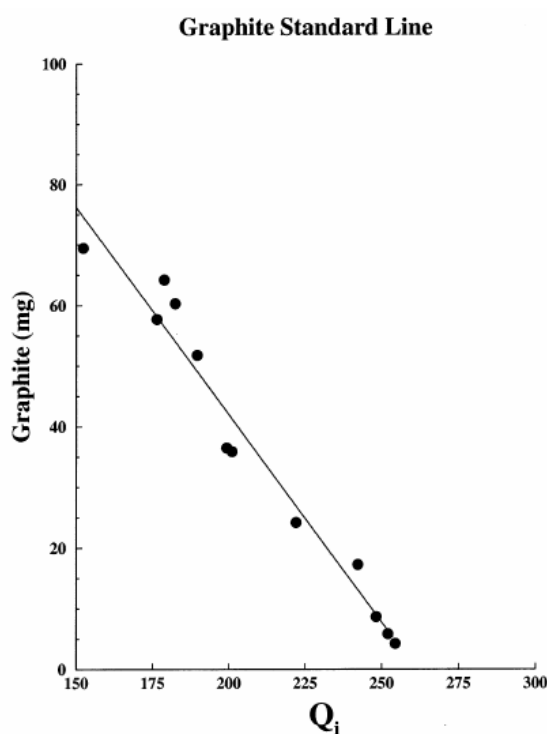


Fig 4.14 Rapporto tra Conducibilità elettrica e carbonio grafítico

Questo metodo è stato applicato per misurare le strutture grafítiche presenti in campioni di antracite e fuliggine. Entrambi questi materiali altamente aromatici hanno una composizione molto complessa con strutture sia amorfe che semi-ordinate.

La tecnica utilizzata si è mostrata utile per la stima della presenza e quantità di struttura grafítica, inoltre risulta libera da tutti i classici problemi associati al contatto elettrico tra superfici.

4.2.9. Stima del Carbonio Organico Secondario

Castro et al (1999) hanno cercato di stimare i rapporti di carbonio elementare ed organico del particolato atmosferico con un sistema termo-ottico sperimentale, basato sul desorbimento/ossidazione termica a CO₂ poi analizzato da uno spettrofotometro infrarosso, composto da un tubo di quarzo con 2 zone di riscaldamento ed un analizzatore di CO₂.

La prima zona di riscaldamento può raggiungere i 950°C, mentre la seconda è riempita di ossido cuprico che garantisce la completa ossidazione. Tramite il controllo della temperatura è possibile dividere il carbonio organico in frazioni e durante il riscaldamento viene monitorato il colore del filtro per una distinzione tra EC ed OC.

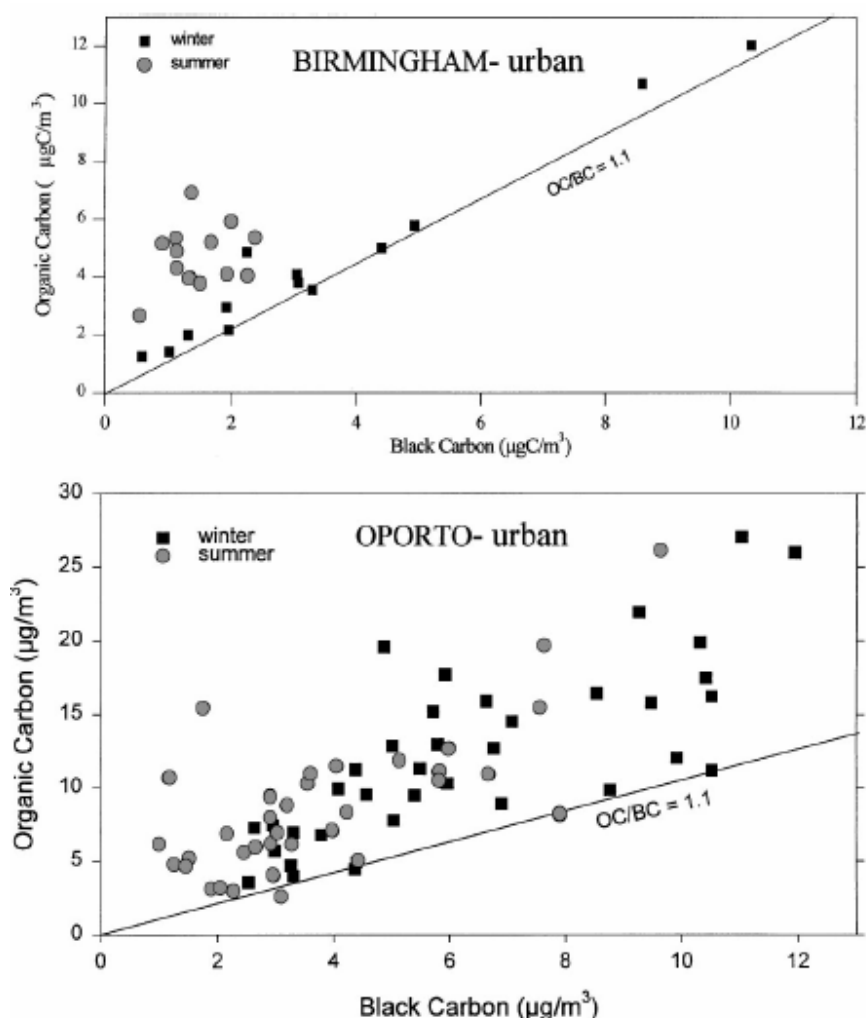


Fig 4.15 Rapporto OC / BC per Porto e Birmingham

L'aerosol mostra un arricchimento in carbonio organico nei periodi estivi, questo suggerisce che in estate aumenta la quota dell'organico secondario a causa di condizioni favorevoli alla conversione dei VOC tramite attività fotochimica.

Campioni di aerosol con bassi rapporti OC/EC hanno certamente basse concentrazioni di OC secondario, la presenza di un minimo nel rapporto OC/EC sia nella stagione estiva che invernale suggeriscono che questi contengano solo organico primario.

$$OC_{sec} = OC_{tot} - (OC/EC)_{min} \times EC \quad [1]$$

La formula in [1] mostra come, in questo modo, sia possibile stimare il carbonio organico secondario.

La concentrazione del carbonio organico nel particolato potrebbe dipendere fortemente dalla temperatura dell'aria se la frazione di semivolatili è significativa.

In Europa non è disponibile un inventario per le sorgenti primarie di carbonio organico, comunque è noto che la sorgente principale è il trasporto stradale.

L'ammontare di carbonio secondario è significativamente superiore in periodi con condizioni meteorologiche che favoriscano attività fotochimica, variando dal 17 al 78%.

4.2.10 Metodi termici

I metodi termici sono molto utilizzati per conoscere la concentrazione di carbonio nel particolato. Il metodo più diretto e consolidato per determinare il carbonio è una combustione ad alta temperatura con seguente misura della CO₂.

Questo modo, naturalmente non permette di conoscere i composti che contenevano il carbonio, ma se integrata con un pre trattamento può differenziare tra carbonio inorganico (IC), organico (OC) ed elementare (EC). IC viene rimosso tramite acidificazione del filtro, i composti organici vengono rimossi tramite riscaldamento in atmosfera ossidativi a 340°C, lasciando solo il EC molto refrattario.

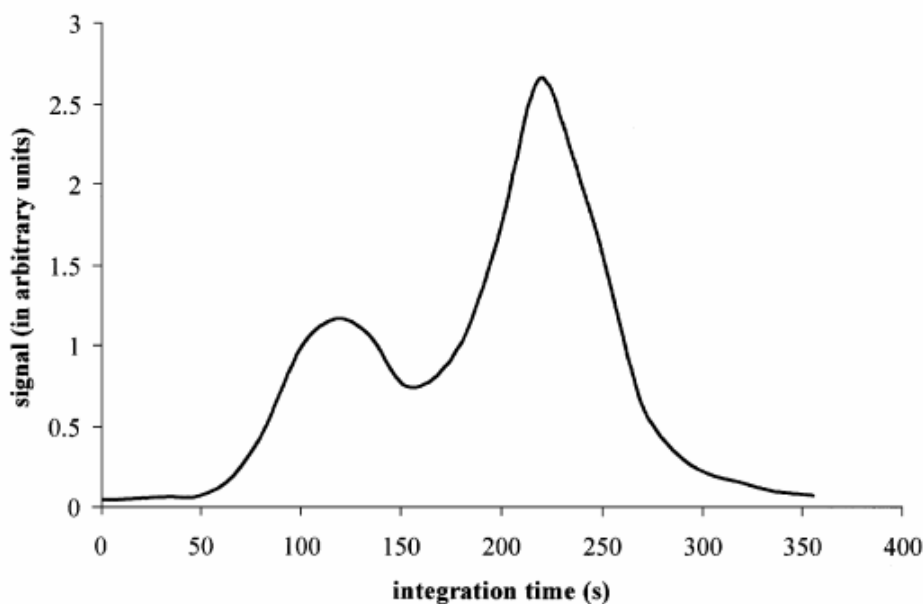
Questo metodo permette di dividere l'insieme delle specie carboniose in categorie sfruttando la loro diversa volatilità e della loro facilità di ossidazione, ciò è

molto importante in quanto solo il 15-25% delle specie carboniose viene riconosciuta analiticamente.

Campioni raccolti in posti diversi ed in tempi diversi presentano tipici profili termici, che rendono possibile la differenziazione di carbonio organico primario e secondario ed elementare, inoltre porta a pensare che il carbonio secondario abbia una struttura polimerica.

Lo strumento utilizzato (TOC ASTRO 2100) è capace di misurare il carbonio totale basandosi sulla combustione ad alta temperatura e sulla misura ad infrarossi non dispersiva del CO₂ (NDIR). Il campione è portato a 680°C, brucia in ossigeno puro, tutto il carbonio viene convertito a CO₂ grazie ad un catalizzatore di platino palladio, viene rimosso il vapore, il detector misura l'ossido e registra un segnale in funzione del tempo.

Fig 4.16 Profilo termico per aerosol fine in ossigeno



Caratteristica di ogni profilo è un ben evidente andamento bimodale (figura 4.16), il primo picco minore rappresenta il carbonio dei composti organici più volatili o più facilmente ossidabili. Anche campioni con concentrazioni molto dissimili presentano lo stesso andamento.

Può essere assunto che i composti organici rappresentati dal primo picco possono essere identificati analiticamente, più difficile l'identificazione dei composti del secondo picco, che potrebbe includere polimeri come lignina, cellulosa e piccole quantità di carbonio elementare.

Benché il metodo non sia specificante, si osserva come i composti organici del secondo picco abbiano proprietà ossidative simili all'acido umico.

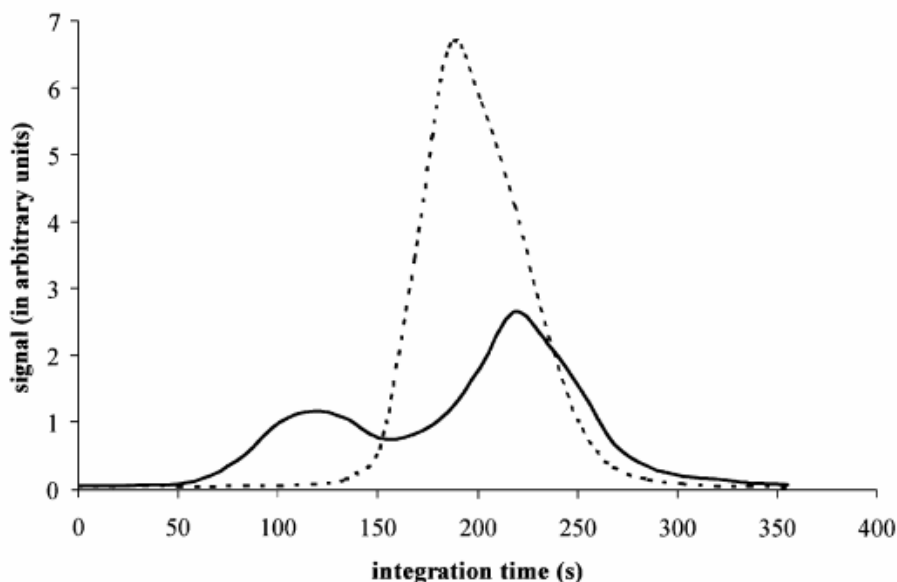


Fig 4.17 Profilo termico per acido umico in ossigeno

Cachier et al. hanno introdotto un pre-trattamento termico per differenziare carbonio organico da quello elementare. In questo lavoro si è scelto un riscaldamento superiore alle 3 ore a 250 e 340°C. Per un pre riscaldamento a 250°C prolungato il primo picco scompare ed il secondo perde gran parte dell'altezza, a 340°C resiste un segnale molto basso, ad indicare la bassa presenza di carbonio elementare (figura 4.18).

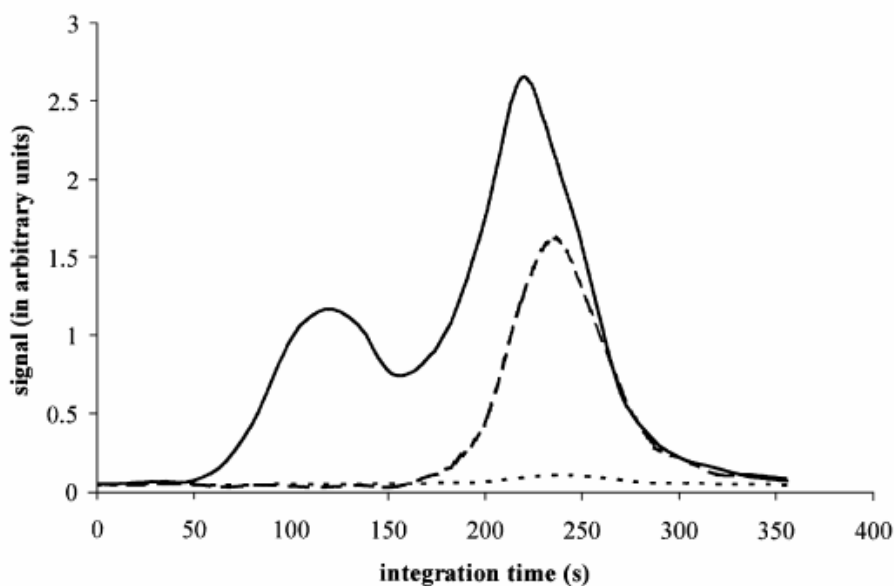


Fig 4.18 Profilo termico per aerosol con riscaldamento a 250°C (tratteggiato) e 340°C (punti)

Nonostante il secondo picco rappresenti i composti meno ossidabili e volatili già a 250°C perde il 50% del segnale. EC rappresenta una piccola quota, si è scoperto che metalli alcalini facilita cataliticamente la rimozione termica.

Altra esperienza è stata confrontare il segnale prima e dopo l'estrazione con acqua (figura 4.19), che va a rimuovere una considerevole quantità di carbonio. I campioni si mostrano meno omogenei dal punto di vista della solubilità, registrando un valore alto per la deviazione standard. Viene rimossa parte dei composti meno volatili e meno ossidabili del secondo picco, ciò fa pensare che siano costituiti da composti con molti gruppi funzionali polari.

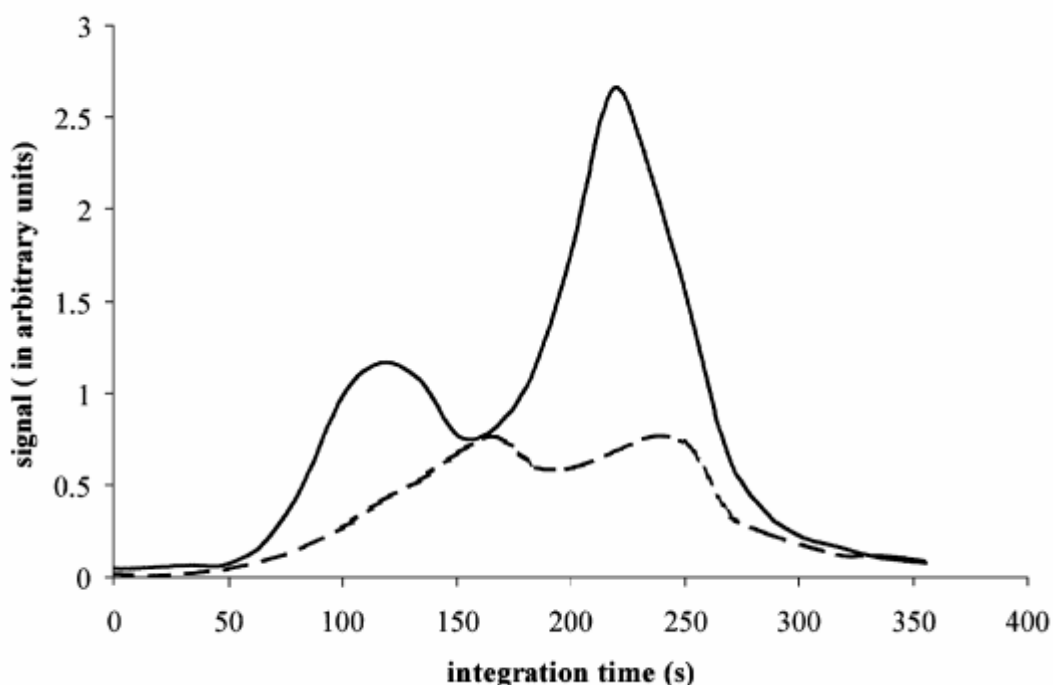


Fig 4.19 Profilo termico prima e dopo (tratteggiato) l'estrazione con acqua

Interessante è anche confrontare i profili per particelle di dimensioni diverse, le particelle grossolane mostrano un solo picco definito, vicino alla posizione del punto di sella del doppio picco, si assume così che in questo range di grandezze il contributo biogenico è predominante. Il diverso profilo porta a pensare che abbiano anche diverse origini (figura 4.20).

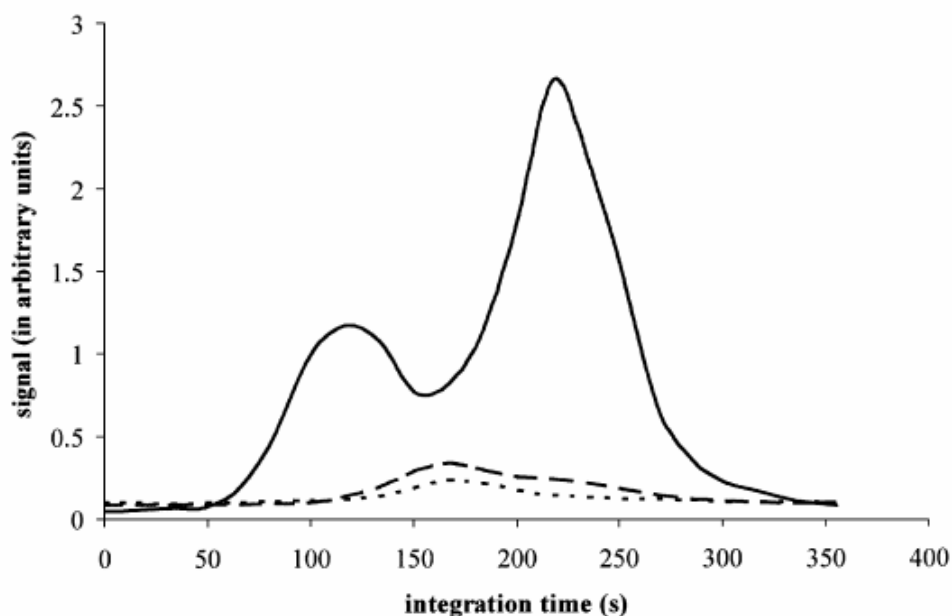


Fig 4.20 Profilo termico prima e dopo (tratteggio) l'estrazione con acqua

4.2.11 Incertezza nei metodi termici dovuta al fenomeno di charring

Il fenomeno della trasformazione pirolitica dell'OC in EC (charring) rende difficile la differenziazione tra carbonio elementare e organico, in quanto porta ad una sovrastima del EC ed ad una conseguente sottostima del OC. Metodi termici che si basino solamente sulla temperatura per distinguere EC da OC finiscono con il dare risultati inaffidabili.

I composti organici estraibili in acqua danno una larga frazione di charring 13 – 66%, mentre quelli estraibili in esano molto minore. Il charring del WSOC, definito come il rapporto tra EC generato da pirolisi e WSOC totale, cresce con il carico totale di WSOC al di sotto di un certo valore limite, al di sopra del quale il rapporto rimane costante. Il charring si riduce se il tempo di permanenza ad ogni step di temperatura è sufficientemente lungo da permettere la normale evoluzione del C.

I materiali carboniosi presentano in atmosfera in tre forme: EC, OC ed IC. Il carbonio inorganico viene separato per acidificazione, mentre la differenziazione tra OC ed EC si basa sulle loro proprietà di volatilità e combustione, paragonando i risultati dei diversi laboratori si nota come ci sia accordo sul carbonio totale mentre c'è grande variabilità di risultati per EC ed OC.

Alcune specie organiche durante le analisi termiche danno EC generato per pirolisi, la frazione di OC che subisce charring può essere rilevante, le difficoltà nel distinguere PEC da EC nascono dalla mancanza di una chiara definizione per EC.

Il charring dipende da molti fattori: l'ammontare di OC, le temperature in gioco, il tempo di residenza, la presenza di certi inorganici ed il tipo di atmosfera. Le specie chimiche presenti nel aerosol sono migliaia, con una grande variabilità in concentrazione e composizione, ad ora si conosce meno del 55% del OC.

I campioni sono infornati a 550°C per rimuovere ogni organico adsorbito, poi vengono fatte estrazioni con acqua ed esano. Il materiale carbonioso sul filtro passa al gas di trasporto per volatilizzazione, decomposizione e combustione. I gas che si formano sono ossidati a CO₂ da un catalizzatore al magnesio e quindi ridotta a metano.

Nei WSOC la formazione di char è evidente nei termogrammi, nella prima analisi si sceglie elio per l'atmosfera e quattro stadi di temperatura (310°C, 450°C, 615°C e 870°C), la seconda analisi in un'atmosfera del 1% di O₂ e 99% He e 7 stadi di temperatura da 540 a 890°C. Nel primo stage si formano 4 picchi, mentre nel secondo un picco largo. La trasmittanza inizia a cadere dopo il primo picco. Ad indicare la trasformazione del OC in EC o in intermedio che assorbono la luce. Il fenomeno del charring è indicato dalla diminuzione di trasmittanza. La scelta di più step porta ad un più lento aumento della trasmittanza dovuta alla trasformazione del EC. C'è disaccordo sulla natura della frazione che evolve a 850°C in elio, Chow et al. sostengono che sia costituita da EC, tesi supportata dall'aumento della trasmissione della luce. Una tesi alternativa è che l'aumento di trasmittanza sia il risultato dell'evoluzione di intermedi OC che assorbivano la luce.

Il carico di WSOC ha mostrato di influenzare la percentuale di charring che cresce linearmente con il carico fino ad un certo valore, oltre il quale il char mantiene una percentuale costante.

Gli organici solubili in esano danno basse percentuali di PEC (>2%), questa osservazione è consistente con il fatto che i WSOC sono polari e per questo tendono maggiormente al char.

Si considera PEC la frazione di carbonio che evolve dopo l'aggiunta di ossigeno ma prima che la trasmissione di luce ritorni al suo valore iniziale, varia dal 29 al 49%, di cui dal 13 al 66% viene dal WSOC ed il resto dal OC insolubile.

Nei metodi termici viene scelta una temperatura arbitraria per differenziare EC da OC, nel metodo di Putaud è 700°C, mentre per Iwatsuki sono 430°C in atmosfera ossidativi.

Gli esperimenti condotti hanno mostrato come una frazione di WSOC e EC richiede le stesse condizioni per evolvere, a prescindere dalle condizioni impiegate una parte di OC passa a PEC che è indistinguibile dal EC originale. I maggiori errori nei metodi termici nascono dal attribuire una temperatura precisa alla distinzione EC, OC.

I materiali organici degli aerosol coesistono con composti inorganici, il charring dei composti insolubili è facilitato dalla presenza di sali inorganici

CAPITOLO 5

STRUMENTI E PROCEDURA

5.1 Strumenti Analisi termiche

Con il nome di analisi termica si comprendono tutte le tecniche analitiche in cui al variare della temperatura si registrano differenti proprietà fisiche di una sostanza .

In particolare le prove termogravimetriche possono essere realizzate in due modi, ovvero termogravimetria isoterma e termogravimetria in scansione. Il primo metodo consiste nel registrare la variazione in peso come funzione del tempo mantenendo costante la temperatura. Questa prova permette di verificare la stabilità termica del campione, la velocità di decomposizione. L'effetto di differenti gas sulla decomposizione stessa e le possibili reazioni di assorbimento o desorbimento. Per il secondo metodo, la scansione, si registra la variazione di esodi un campione in funzione della temperatura che varia linearmente una volta fissata la velocità di riscaldamento. Le apparecchiature più moderne permettono di essere utilizzati in un ampio campo di velocità di riscaldamento così da consentire, per esempio, di essiccare il campione prima di effettuare la prova.

Dai risultati di una termogravimetria in scansione è facile ottenere l'informazione differenziale (DTG) riferita alla funzione di perdita in peso con la temperatura o il tempo.

Uno dei principali vantaggi rispetto alle prove isoterme della TG o DTG sono la possibilità di caratterizzare il comportamento del campione su un ampio campo di temperature e velocità di riscaldamento. In generale le temperature impiegate possono variare dai 25 ai 1000°C e le velocità da 1 a 50°C/min.

5.1.1 Sistema di analisi termica METTLER TA Q 500.

I componenti costituenti il sistema di analisi sono una termobilancia METTLER TA Q 500 (figura 4.1), il processore TC11 TA (l'unità di controllo e registrazione), un

computer interfacciato al sistema di controllo (che consente la registrazione ed elaborazione dei dati forniti dal processore tramite software).



Figura 5.1 : TGA Q 500

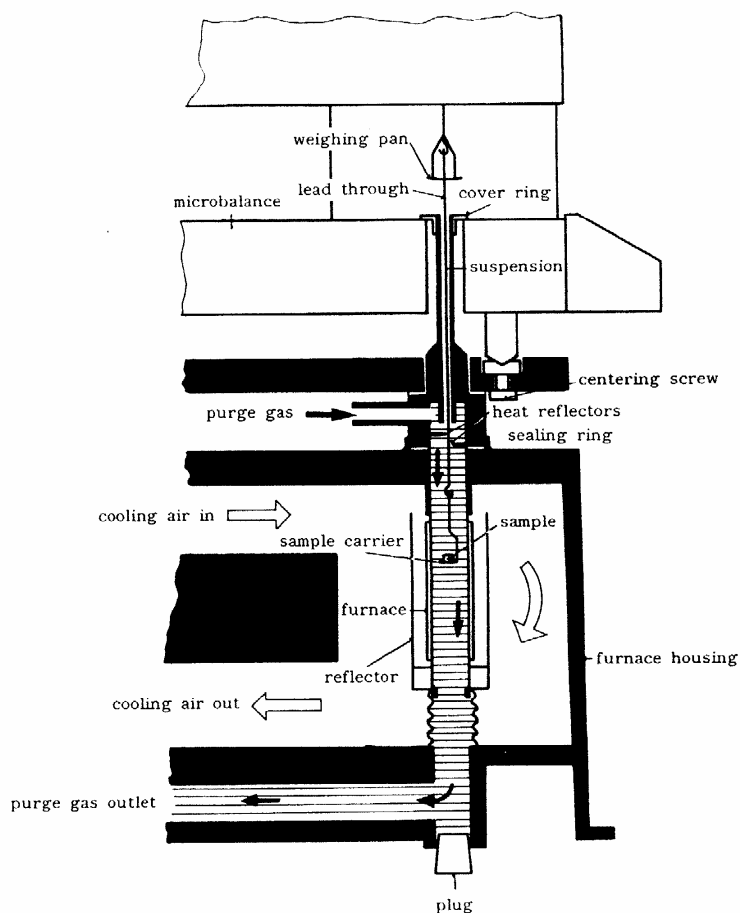


Figura 5.2 : Dettaglio costruttivo termobilancia

Il campione, dopo essere stato preparato ed inserito nel crogiolo, viene posto sul piatto della bilancia (figura 4.3) posto su un braccio semovente che in fase di carica porta il campione in asse con la fornace, dove il piatto viene agganciato (operazione delicata).

Il programma termico viene caricato da un PC che registra in tempo reale i dati provenienti dalla bilancia, con possibilità di visualizzarli in divenire.

Il portacampione si trova all'interno della fornace, che viene raffreddata in continuo sul lato esterno ed è percorsa internamente da un flusso di gas che permette di condizionare l'atmosfera intorno al campione e di allontanare i prodotti della degradazione.

Per quanto riguarda i parametri operativi una termocoppia sulla parete della fornace misura in continuo la temperatura. La temperatura massima raggiungibile dal sistema è pari a 1000°C, con una precisione garantita di $\pm 2^\circ\text{C}$; la velocità di riscaldamento/ raffreddamento può essere fatta variare da 0 a 100°C/min. La leggibilità dello strumento è pari ad 1µg, mentre la portata del gas di flussaggio può variare da 0 a 400 ml/min.

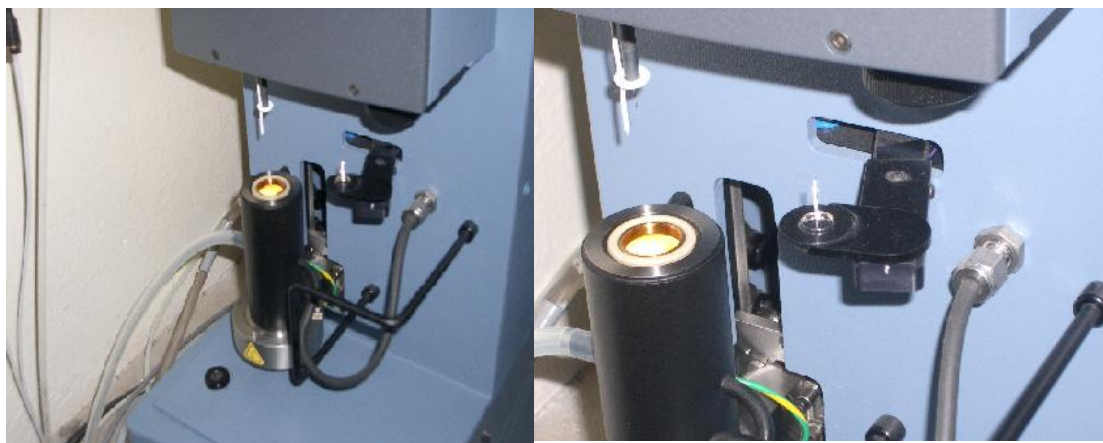
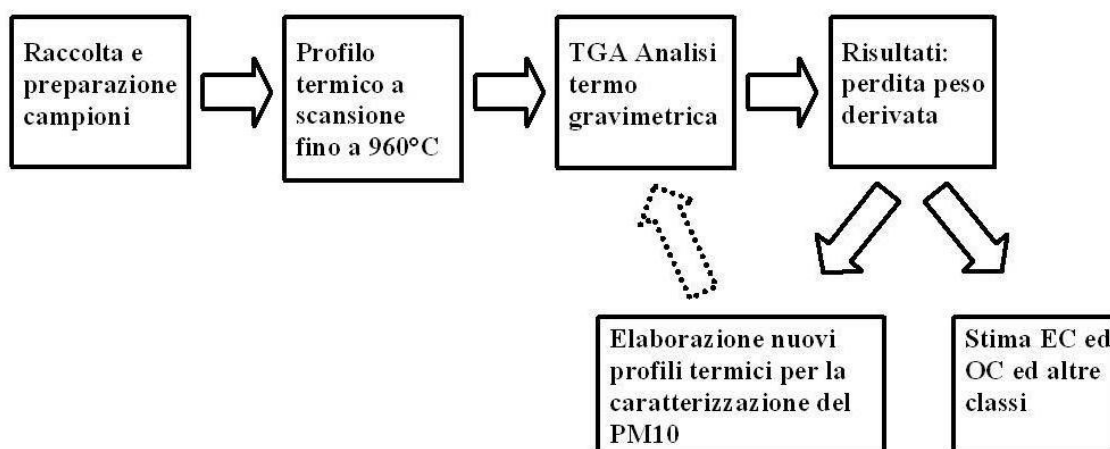


Figura 5.3 : Dettaglio costruttivo termobilancia

5.2 Schema procedura

Schema riassuntivo del metodo di analisi



In figura è rappresentato lo schema della procedura sviluppata durante il lavoro di tesi, nei paragrafi successivi saranno analizzati nel dettaglio le varie fasi. Il passaggio tratteggiato si riferisce ad uno sviluppo non completamente analizzato e dove comunque è possibile ancora intraprendere strade diverse.

5.2.1 Raccolta e preparazione campioni

Nel lavoro abbiamo avuto che fare con due tipologie di filtri, sempre in fibra di quarzo, quelli provenienti da impattatori ad alto volume, messi a nostra disposizione dall'ARPAT, di forma rettangolare circa 20 x 30 cm e quelli raccolti con l'impattore a basso volume, di forma circolare di 47 mm di diametro.

I campionamenti svolti durante il lavoro di tesi hanno seguito la procedura indicata dal DM 60/2002 allegatoXII dell'EPA, prima di essere analizzati sono stati condizionati per 24 ore in un deumidificatore (20°C e 50% UR).

Si è cercato di selezionare come campione da inserire nella macchina di volta in volta lo stessa quantità in modo da rendere le varie prove svolte il più confrontabili possibili.

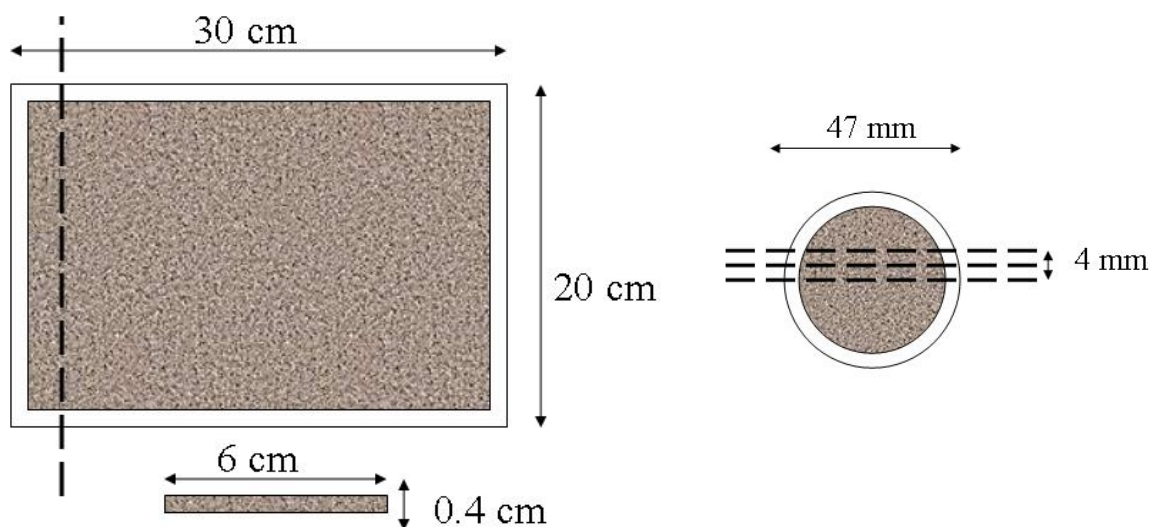


Fig. 5.4 Aspetto e preparazione campioni

Nei filtri ARPAT, dopo aver escluso la parte periferica, in quanto meno rappresentativa come verrà mostrato più avanti nel capitolo, viene ricavato un campione (sample) di 6 x 0.4 cm (figura 5.4). Nei filtri circolari, date le dimensioni ridotte, non è possibile escludere la zona di bordo, si ricavano due strisce a partire dal diametro massimo di 4 mm di altezza da cui viene rimossa la parte non interessata alla deposizione. I campioni così ricavati vengono arrotondati ed inseriti nel crogiolo. Le dimensioni del filtro da analizzare sono state selezionate dopo aver scelto delle prove di significatività delle analisi tramite TA. Infatti è risultato necessario in funzione della risoluzione dello strumento, avere a disposizione campioni di peso tra i 20 ed i 25 mg, con questo obiettivo sono state scelte le dimensioni del campione.

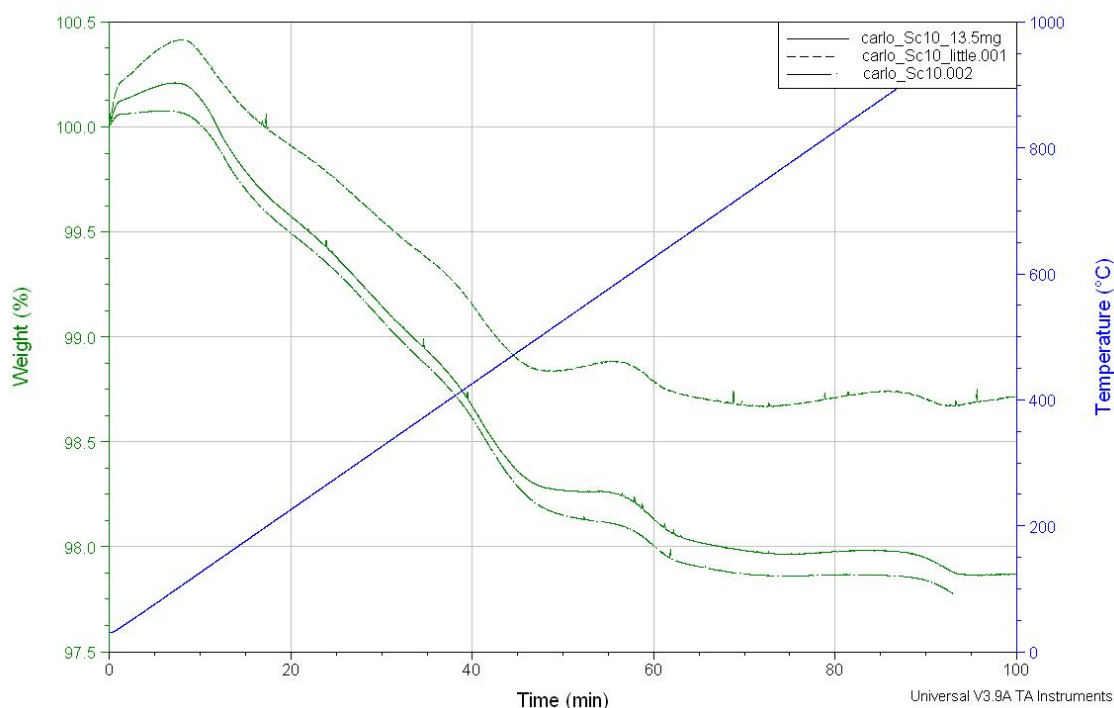


Fig. 5.5 Effetto del peso del campione su termogravimetrie

	Peso campione [mg]
Scansione 1	7.7
Scansione 2	13.5
Scansione 3	23.9

Tabella 5.1 Peso dei diversi campioni

Nell'esempio mostrato in figura 5.5 è mostrata la termogravimetria in azoto per tre campioni ricavati dal medesimo filtro ma con pesi notevolmente diversi (tra l'uno e l'altro quasi un fattore due). Evidente come l'andamento del più leggero (tabella 5.1) si discosti dagli altri.

5.2.2 Parametri operativi TGA

L'analisi termogravimetria prevede l'aquisizione di dati relativi ad una prova sperimentale che porta un campione (sample) ad essere trattato termicamente in

ambiente ossidante o riducente per un certo tempo (durata prova) e secondo un profilo termico continuo o meno (differenti velocità di riscaldamento).

In questo tipo d'analisi i parametri controllanti, dal punto di vista operativo, sono da una parte le caratteristiche del campione (stabilità termica, resistenza meccanica...). La prova deve essere costruita in finzione di queste in modo da ottenere informazioni utili evitando per quanto possibile ogni possibile fonte d'errore.

Uno degli scopi principali è riuscire a separare i vari fenomeni chimico-fisici che possono avvenire nello svolgersi della prova sul campione in esame (passaggi di stato, pirolisi, devolatilizzazione, reazioni chimiche e processi ossidativi).

Nel caso del PM10, in particolare, dove è necessario un filtro di supporto al campionamento, questo con le sue caratteristiche (resistenza termica) diventa determinante nell'impostare qualsiasi strategia di analisi. Per tanto risulta necessario studiare il comportamento del supporto relativamente alle prove da svolgere.

Sono quattro invece i parametri controllati della prova: tipo di atmosfera in cui effettuare le prove, temperatura, tempo di esposizione e velocità di riscaldamento.

Ognuno di questi ha un effetto differente, per quanto riguarda l'atmosfera è possibile scegliere tra gas puri (azoto, ossigeno, elio ed aria): agendo in azoto, o comunque in ambiente inerte, avvengono solo fenomeni di pirolisi e di passaggio di stato, mentre in aria dobbiamo tener conto anche di fenomeni ossidativi. Inoltre il fenomeno della formazione indesiderata di char ha una rilevanza maggiore nel caso di atmosfera ossidante, poiché molto del materiale organico abbandona il filtro già prima che siano raggiunte le temperature necessarie alla formazione di carbonio elementare pirolitico.

Il range di temperature in cui si può lavorare dipende dalla resistenza del supporto utilizzato nei campionamenti, nel nostro caso (filtri in fibra di quarzo) possiamo raggiungere i 1000/1050°C a cui il filtro comincia a collassare, pertanto si è deciso di fissare la T_{max} delle prove ai 960°C, avendo così un certo margine di sicurezza. Questo limite permette comunque di ottenere un quadro esaustivo dei fenomeni chimico-fisici che possono avvenire nel campione.

Molto importante anche il tempo per cui si mantiene una determinata temperatura, tempi lunghi a temperatura costante permettono di identificare meglio le classi di sostanza, tutte le reazioni, anche quelle più lente hanno il tempo di avvenire.

Le velocità di riscaldamento con cui si passa da una temperatura ad un'altra (heating rate °C/min) devono essere maggiori quando si vuole separare bene i diversi fenomeni chimici e fisici che avvengono in funzione dei programmi termici, va ricordato come valori molto alti (nell'ordine dei 100) favoriscono fenomeni di trasformazione del materiale organico in char. Sono state scelte come valori di lavoro 10 e 30°C/min, 10 per aumenti di temperatura costante (prove in scansione), 30 invece quando era interesse raggiungere determinate temperature (prove isoterma).

Parametro	Opzioni di lavoro	
Atmosfera	aria	azoto
Temperatura	Da 30 a 960°C	
Tempo prova	120 / 180 minuti	
Tempo T=cost	20 min	
Heating rate	Da 10 a 30 °C/min	

Tab 5.2. tabella riassuntiva parametri operativi

5.2.3 Scansione termica a 960°C

Per la caratterizzazione del PM10 si è proceduto, campione per campione, ad una scansione termica, in modo da avere dati sul comportamento generale del campione per poi utilizzare queste informazioni per costruire profili termici mirati, maggiormente utili agli approfondimenti del caso.

In fig. 5.6. e 5.7. vengono mostrate le curve di perdita in peso per una serie di campioni sottoposti a scansione termica, rispettivamente in azoto ed aria, l'andamento appare strutturato, con a volte apparenti aumenti di peso, palesemente dovuti a fenomeni relativi all'apparecchiatura.

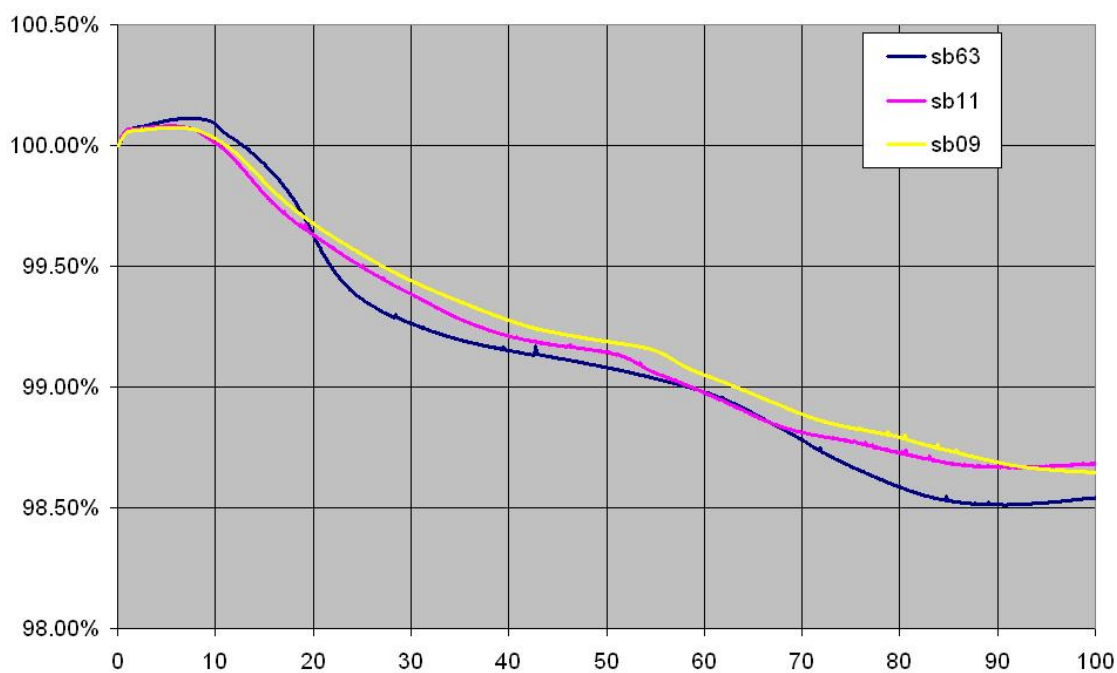


fig. 5.6 : scansioni in azoto

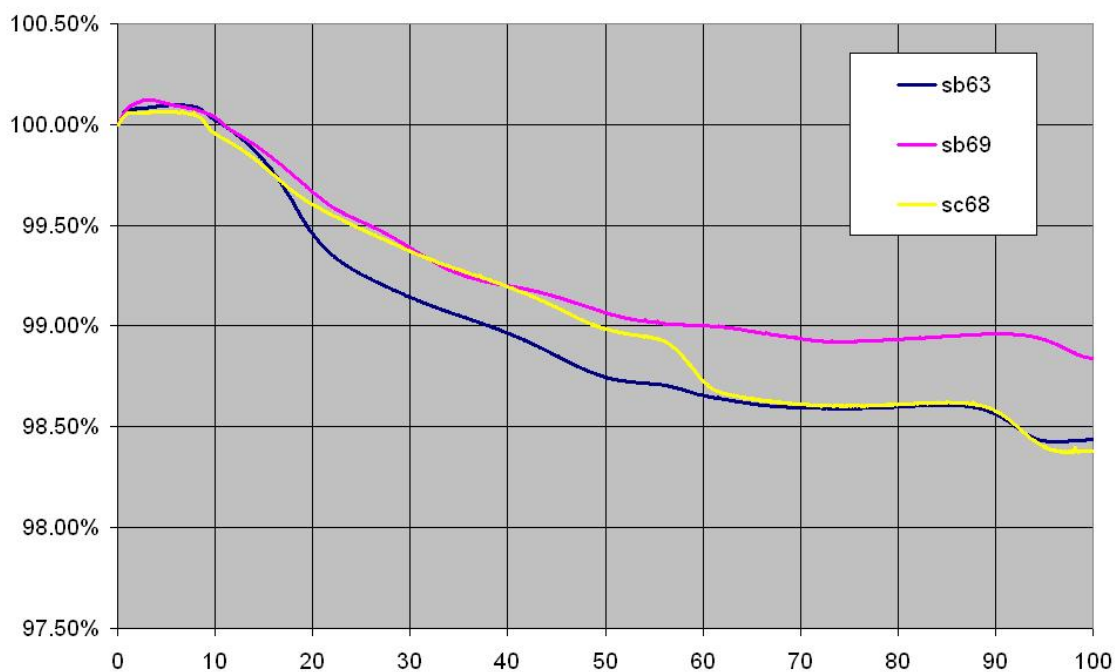


Fig. 5.7 : scansione in aria

5.2.4 Effetto sul bianco

Per meglio comprendere le risposte dello strumento alla termogravimetria di differente natura si è proceduto alla valutazione di prove esplorative:

- con il solo crogiolo (figura 5.8)
- con il filtro bianco a peso costante (figura 5.9)
- con il filtro carico a peso variabile (figura 5.5)
- con il filtro carico a peso costante (figura 5.11)

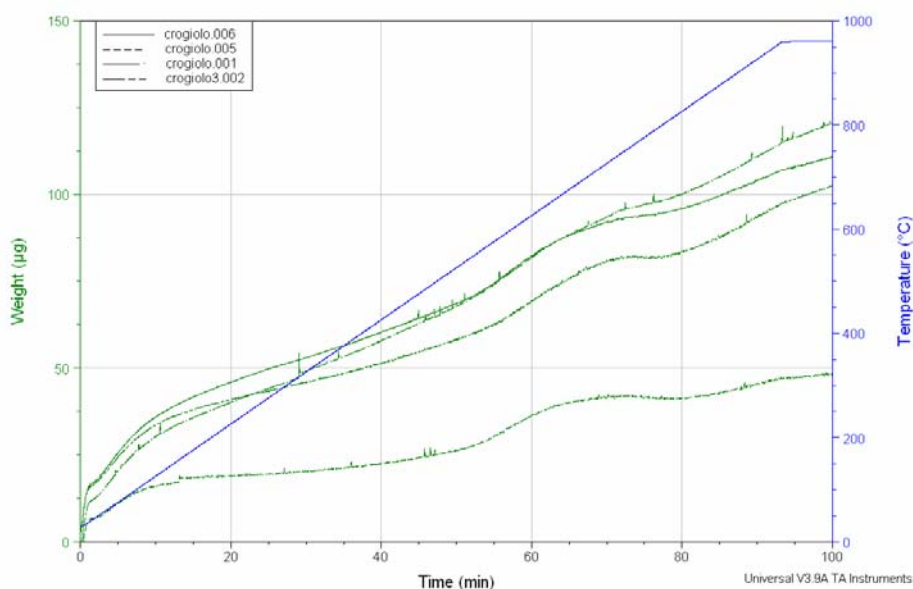


fig. 5.8 : andamenti per il solo crogiolo

I risultati in fig 5.8. hanno evidenziato oscillazioni dovute ad effetti di galleggiamento ed oscillazioni dello strumento.

Quindi, ogni volta che si vuole procedere con una nuova serie di analisi, è necessario approntare una termogravimetria del filtro bianco, che come appare in fig. 5.9. è soggetto anch'esso a evidenti fenomeni di oscillazione, nelle stesse condizioni operative (di profilo termico ed atmosfera), che servirà per l'esperimento in modo da annullare questi effetti intrinseci e dando così una lettura più corretta dei risultati. È chiaro comunque che un certo grado di incertezza non sarà eliminabile ed insito nelle caratteristiche della macchina, pertanto si è previsto di effettuare test di ribetibilità / riproducibilità della prova come vedremo nel prossimo paragrafo.

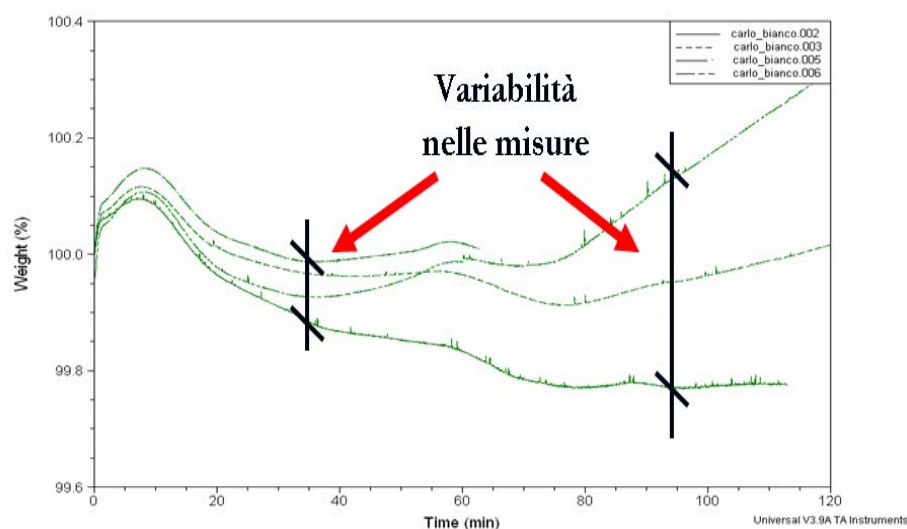


fig. 5.9 : Diversi andamenti per il filtro bianco

5.2.5 Incertezza e ripetibilità dell'esperimento

Fondamentale per l'applicazione del metodo empirico è la ripetibilità dell'esperienza conoscitiva, cioè la necessità che ripetendo più volte lo stesso esperimento si ottenga lo stesso risultato a meno di un certo grado di incertezza.

In questa ottica, dopo aver notato che prove identiche per profilo termico e campione analizzato davano risultati non coincidenti (fig. 5.10), si è deciso per un determinato campione, preso ad esempio, di effettuare più scansioni termogravimetriche consecutive mantenendo costanti le condizioni operative.

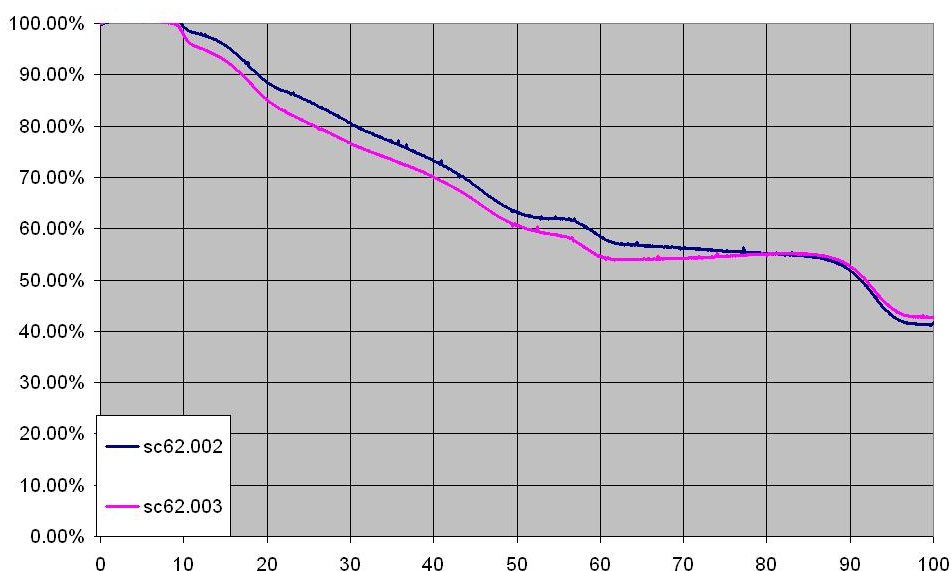


fig. 5.10 : andamenti corrispondenti a stesso profilo termico applicato a stesso filtro

In fig. 5.11. sono riportati i termogrammi delle prove effettuate in azoto e con velocità di riscaldamento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere la temperatura limite di 960°C .

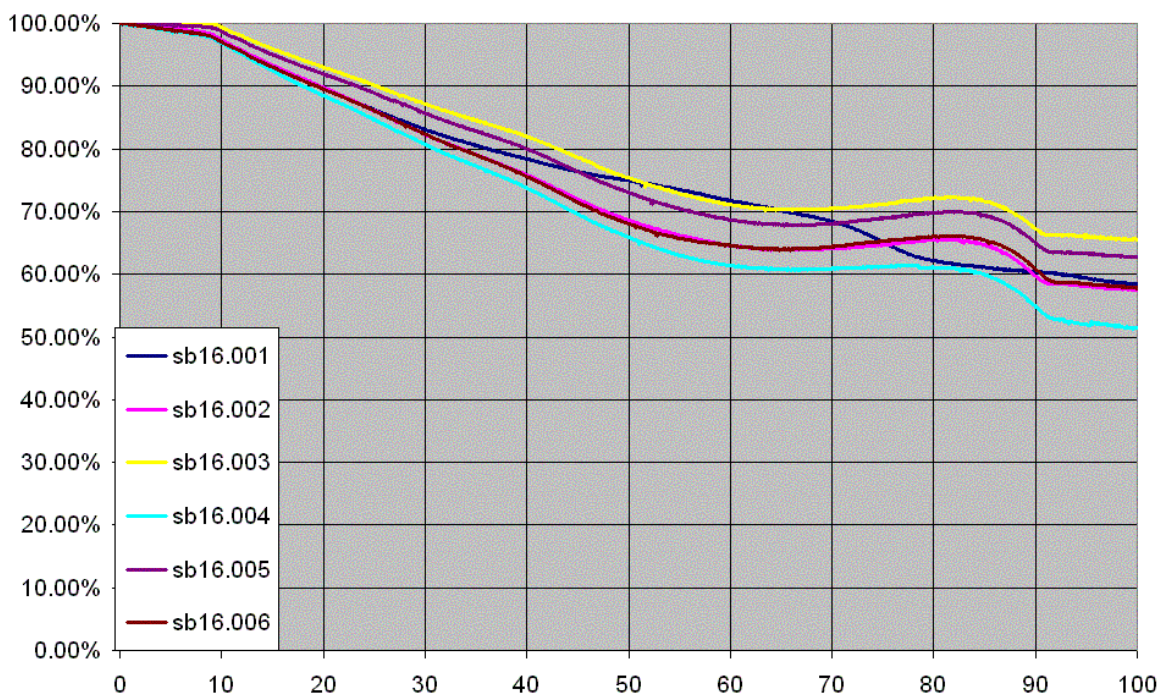


Fig. 5.11 Confronto termogravimetrie per il campionamento sb16

Si nota immediatamente come tutte le prove presentino analogo comportamento eccezion fatta per il campione sb16.001, primo della serie. Spiegazione di questa differenza macroscopica sta nel fatto che il campione si trovava nella parte del bordo del filtro, che quindi viene escluso dalla normale preparazione dei campioni. Mentre le piccole differenze negli altri campioni sono normali in quanto dovute sia al fatto che la deposizione nell'impattatore sarà omogenea fino ad un certo punto e sia al grado d'errore dell'analisi termogravimetrica.

Studiando statisticamente le diverse curve è stato possibile tracciare un andamento medio ed una volta stimata la variabilità dei risultati ai vari istanti di misura, confrontare questa con la curva media più la deviazione standard e media meno la deviazione standard. La fig. 5.12 permette di visualizzare l'affidabilità del risultato.

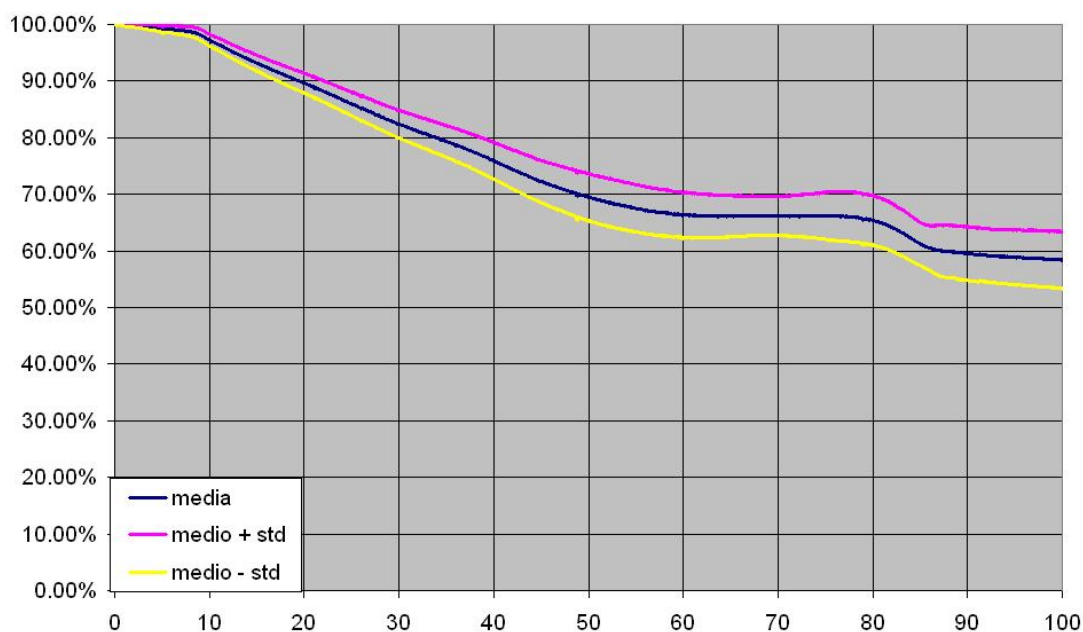


Fig. 5.12 Andamento medio

Come approfondimento dello studio dell'errore commesso si propone la verifica degli andamenti per la derivata della perdita in peso (figura 5.13), dove diventa ancora più evidente come il primo campione presenta caratteristiche più marcatamente dissimili dalla famiglia di curve. Mentre gli altri cinque campioni riproducono con evidente dettaglio il termogramma risultante dalla prova.

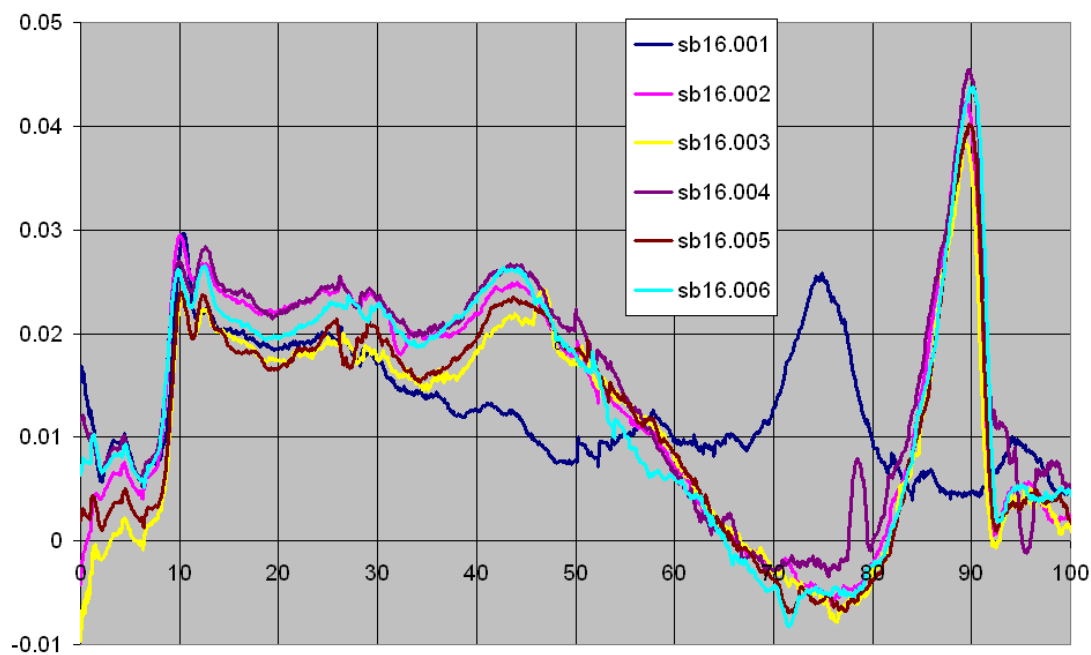


Fig. 5.13 Andamento derivata perdita in peso percentuale

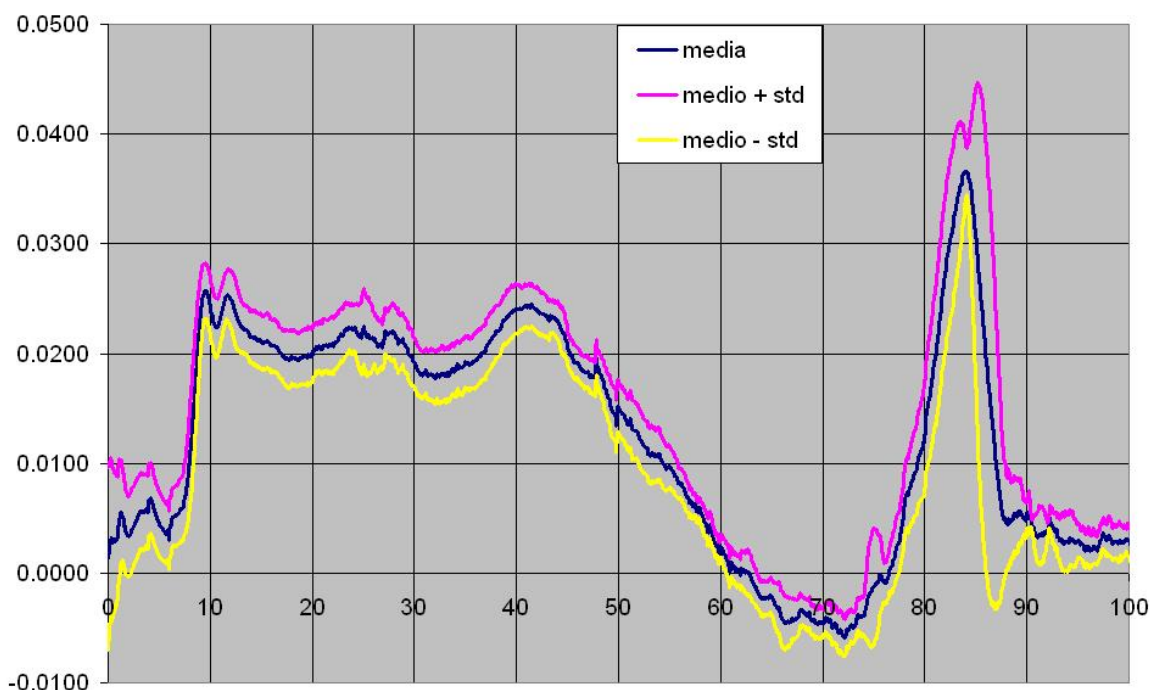


fig. 5.14 Andamento medio per la derivata perdita in peso

Per gli obiettivi del nostro lavoro, molto importante è l'individuazione di fenomeni chimici e fisici che possano essere associati alla natura del campione, questi quando si attivano vanno a modificare la forma della termogravimetria e quindi la derivata della perdita in peso in maniera ancora più evidente.

Operando anche qui la stessa semplice analisi statistica effettuata già per la perdita in peso, le tre curve risultanti, rappresentate in figura 5.14, una volta scartato il campione atipico, appaiono molto vicine con deviazione standard inferiore al 2.5%.

5.2.6 Risultati Analisi termogravimetriche

5.2.6.1 Eliminazione dell'effetto bianco

Allo scopo di eliminare, o per lo meno attenuare quelle oscillazioni proprie della macchina che vanno a disturbare la lettura di una termogravimetria, è stato necessario trattare i dati tramite semplici algoritmi di calcolo (fig 5.15).

Si è scelto per ogni profilo termico un andamento del filtro bianco medio che poi andava adattato al campione esaminato di volta in volta, infatti ogni campione ha un peso diverso, cui il supporto in quarzo contribuisce in maniera simile ma non identica. Per questo motivo si è stimato il PM10 effettivamente presente sul campione, partendo

dal PM presente sull'intero filtro e tenendo conto della proporzione tra area campione e area filtro originale, poi questo valore è stato ulteriormente corretto in base alla differenza tra peso stimato del campione e peso misurato. In questo modo è stato possibile conoscere per ogni campione una stima del PM10 analizzato, e partendo dal peso totale anche il peso del solo supporto (filtro).

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2	Filtro Alto Volume PM10	fibra di quarzo		benedetto		fibra di quarzo		benedetto
3								
4	NOME CAMPIONE		63 sb				11 sb	
5								
6	Peso bianco condizionato		4.155400	gr			4.162300	gr
7	Peso filtro carico condizionato		4.240100	gr			4.312600	gr
8								
9	Volume aria aspirata		1607.00	m3			1436.00	m3
10								
11	Peso PM10 campionate		0.084700	gr			0.150300	gr
12								
13	Concentrazione PM10		53	ug/m3			105	ug/m3
14								
15	Filtro	largh	203	mm		largh	203	mm
16		lungh	254	mm		lungh	254	mm
17	parte non utilizzata	larghezza	6	mm		larghezza	6	mm
18								
19	Superficie totale del filtro		51562	mm2			51562	mm2
20	Superficie utile al campionamento		46078	mm2			46078	mm2
21	Campione analizzato		210	mm2			210	mm2
22								
23	PM10 sul campione analizzato	<i>stimato</i>	0.386	mg		<i>stimato</i>	0.685	mg
24								
25	Peso del campione analizzato	<i>stimato</i>	17.27	mg		<i>stimato</i>	17.56	mg
26		misurato	22.477	mg		misurato	20.593	mg
27								
28	TGA - Experimental							
29								
30	PM10 corrette		0.5024	mg			0.8031	mg
31	Peso		27.957	mg			27.957	mg
32								

fig. 5.15 Foglio di calcolo per stima PM

Infine è stato ricostruito l'andamento della perdita in peso del solo supporto e a questo è stato sottratto all'andamento del campione. Così oltre ad eliminare, totalmente o almeno in parte, artefatti analitici è diventato possibile conoscere istante per istante il PM10 residuo e quello invece che abbandona il campione.

5.2.6.2 Risultato termogravimetrie

Una volta compiute le operazioni descritte nel paragrafo precedente è stato possibile disporre di dati più significativi. In fig. 5.16 e 5.17 si mostra il risultato di questo lavoro, confrontandole con fig. 5.6 e 5.7 si nota l'andamento più regolare, ed inoltre diventa immediato valutare istante per istante la quota parte di particolato che ha abbandonato il campione, dato molto più significativo della perdita peso percentuale sul campione totale (sopporto compreso).

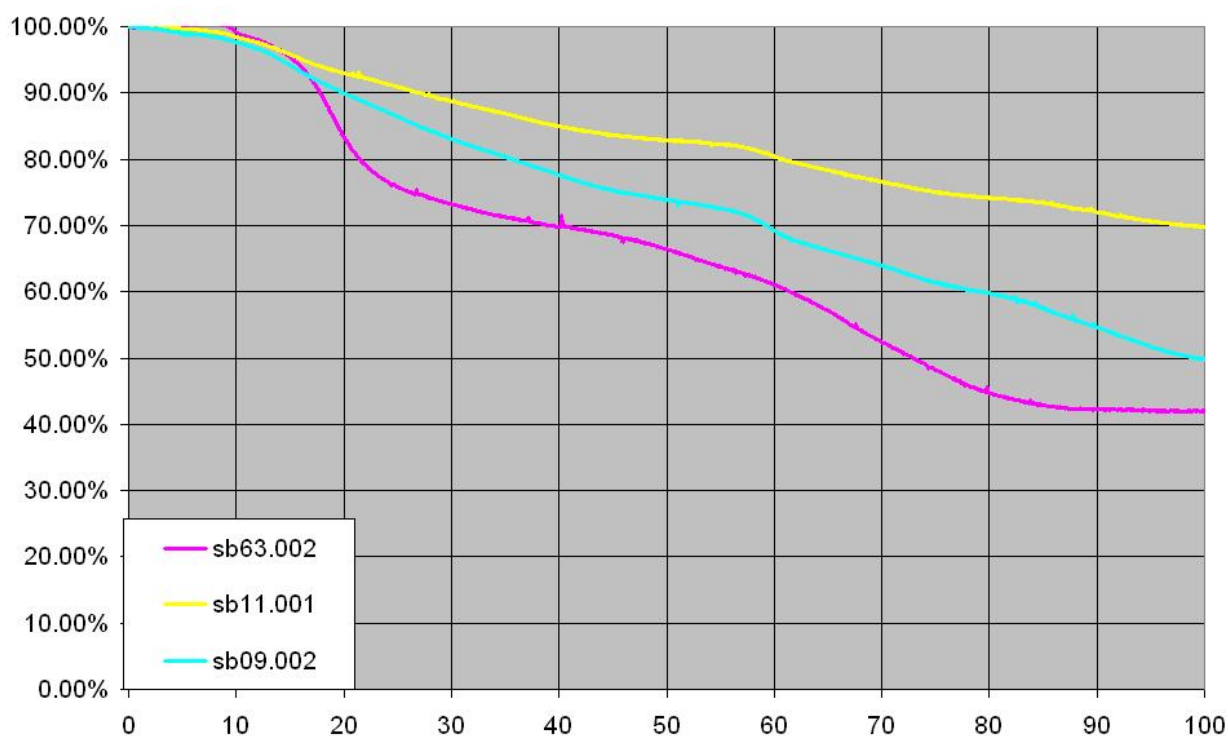


fig. 5.16 Scansioni in azoto dopo trattamento dati

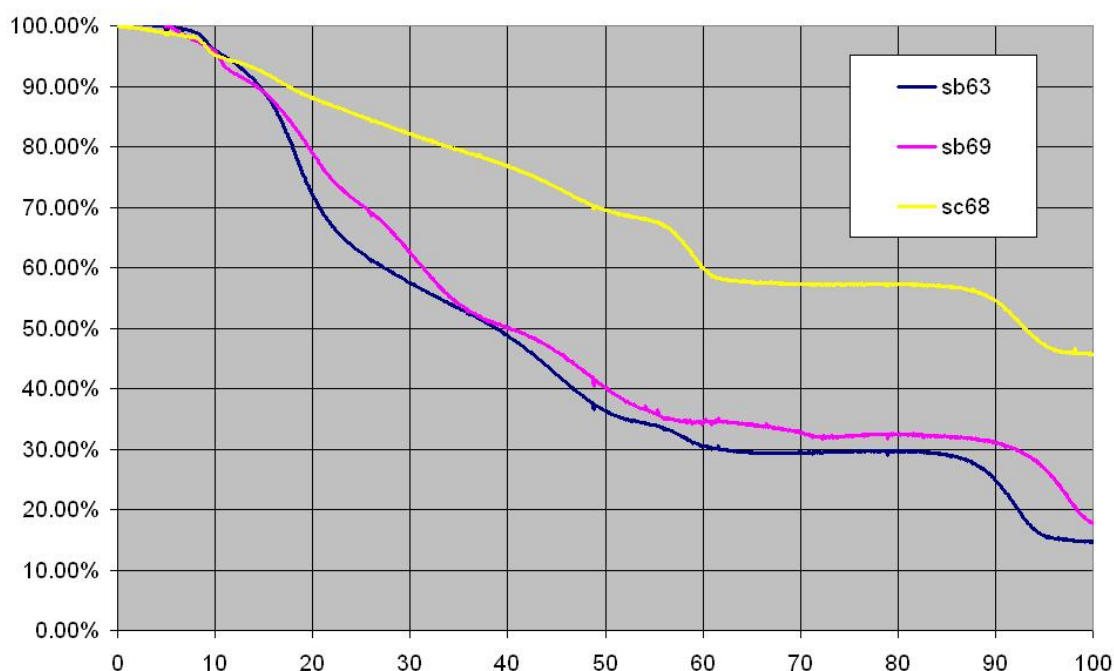


fig. 5.17 Scansioni in aria dopo trattamento dati

5.2.6.3 Elaborazione nuovi profili termici per la caratterizzazione del PM10

Un'ulteriore informazione utile all'individuazione delle temperature in cui si innescano processi di cambiamento di fase (evaporazione) oppure reazioni di pirolisi o ossidazione ci viene dall'andamento della derivata della perdita in peso. L'interesse in queste temperature nasce dal desiderio di trarre dalle termogravimetrie informazioni, anche solo di tipo qualitativo, sulla composizione del PM10 e di poter caratterizzare i diversi campioni in funzione del loro comportamento relativo.

Già in letteratura, altri lavori condotti da diversi laboratori, sono stati utilizzati profili termici a gradino a varie temperature con lo scopo di mettere in evidenza la perdita in peso più strettamente legata ad una certa temperatura escludendo le perdite legate a temperature superiori.

Ad esempio un possibile criterio di scelta noto prevede di prendere come temperatura di gradino 100°C per liberare il campione dall'umidità sempre presente, 500°C per gli organici ed infine 750°C per il carbone elementare.

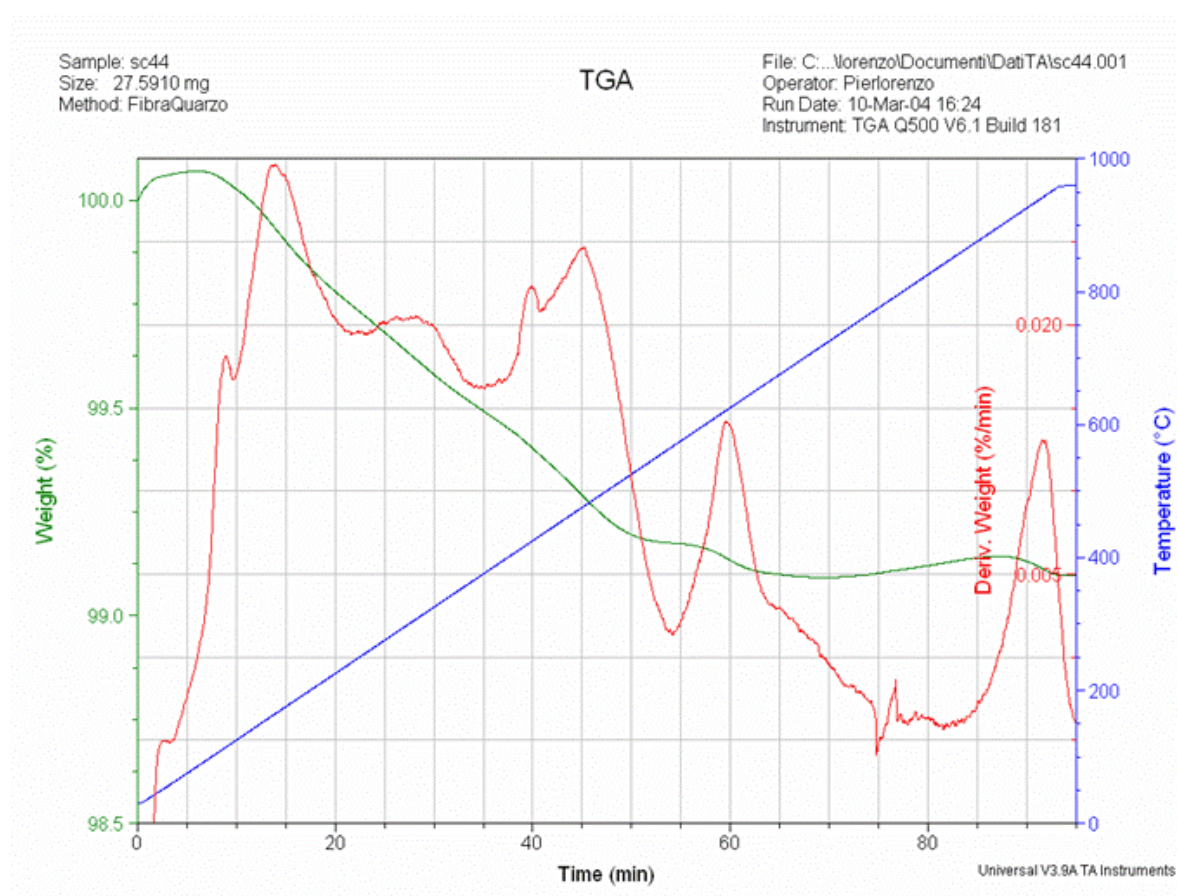


fig. 5.18 Andamento derivata della perdita in peso per una scansione in azoto

Partendo da queste esperienze si è deciso di provare un profilo termico le cui temperature di gradino fossero decise dai picchi della derivata della perdita in peso di un campione sottoposto a scansione in atmosfera inerte (azoto), per evidenziare maggiormente i fenomeni di evaporazione eliminando ogni possibilità di ossidazione.

A fondamento di una tale scelta c'è l'osservazione che il comportamento di campioni diversi presenta caratteristiche comuni.

T picchi	113°C	163°C	302°C	422°C	479°C	622°C
T step	115°C	150°C	300°C	450°C		600°C

Tabella 5.3 Temperature di picchi e corrispondenti scelte di gradino

Come temperature di gradino non si è presa esattamente quella del picco perché questo indica l'intorno nel quale inizia un processo diverso, non il punto esatto ed è quindi inutile avere a che fare con temperature eccessivamente precise. I due picchi a 422 e 479°C si sono accomunati in quanto troppo vicini per trarne informazioni distinte.

Abbiamo ottenuto in questo modo grafici del tipo riportato in figura 5.17:

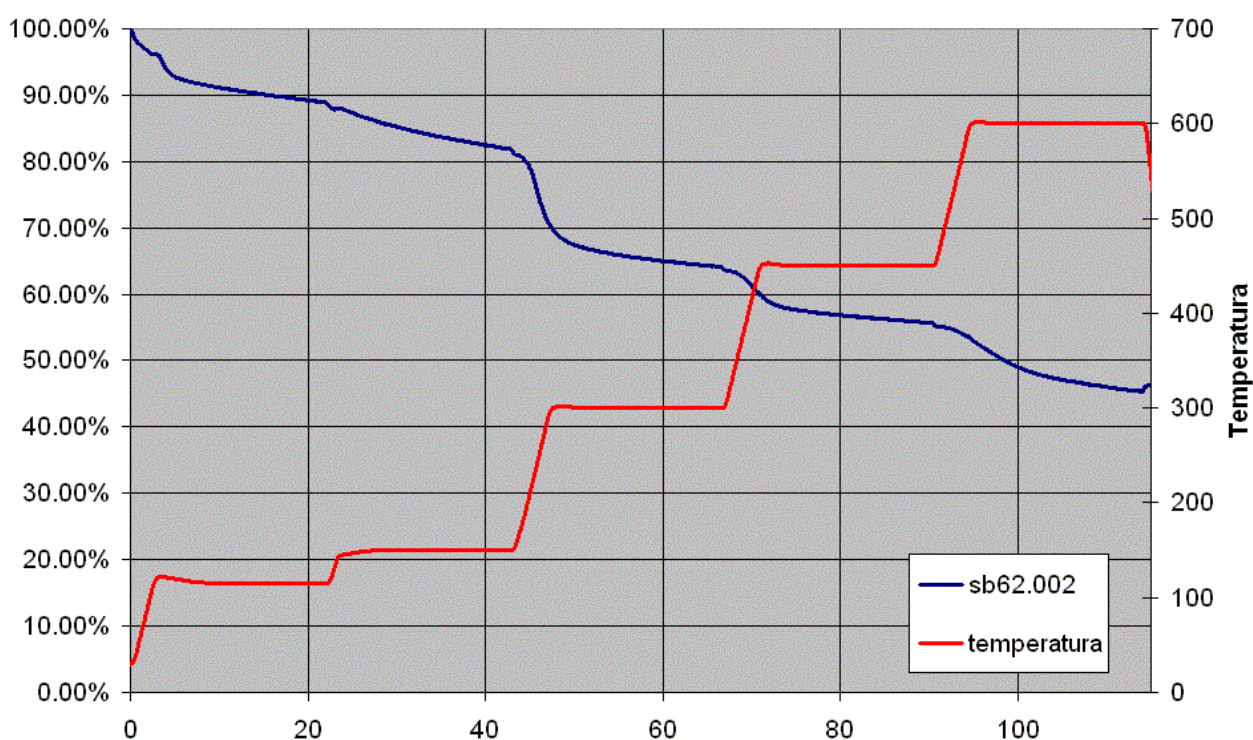


fig. 5.17 : perdita in peso per profilo termico a gradini

Ad ogni cambio di temperatura corrisponde una perdita in peso che è possibile ricondurre ad una certa tipologia di composto o sostanza chimica.

In questo modo attraverso due termogravimetrie è possibile ottenere informazioni, seppur qualitative, sulla composizione del PM10 campionato.

5.2.7 Stima EC, OC ed altre classi.

Una volta che si hanno a disposizione grafici affidabili e significativi è possibile associare ad ogni intervallo di temperatura una perdita in peso, e poi associare ad uno o più intervalli di temperatura una classe di composti.

Per quanto riguarda la distinzione tra carbonio elementare ed organico gli intervalli di temperatura ci vengono dalla letteratura, in quanto trattasi di distinzione operativa legata a fenomeni di trasmissione luminosa e quindi non ravvisabile dalla sola termogravimetria (figura 5.18). Per le altre classi si fa riferimento a caratteristiche fisiche medie.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
28	tempo	sb20	sb63	sb11	sb07	sb09	ing E	sc10	sc12	sc19	sc62	Temperatura
29	10 min	0.00	0.86	1.55	1.88	2.35	20.18	3.52	2.16	3.03	3.37	100 °C
30	20 min	3.07	16.46	7.03	7.24	10.04	53.37	12.02	9.63	7.78	10.08	200 °C
31	30 min	9.77	26.79	11.24	12.51	16.96	62.01	20.24	16.09	13.99	23.72	300 °C
32	40 min	16.73	30.27	15.10	17.52	22.36	67.24	25.57	20.94	18.43	28.06	400 °C
33	50 min	24.11	33.17	17.13	21.21	26.03	69.91	29.65	25.66	21.10	30.64	500 °C
34	60 min	29.14	38.96	19.66	24.17	30.82	72.36	36.35	32.84	24.49	36.91	600 °C
35	70 min	31.66	47.61	23.45	30.05	36.02	76.31	45.79	40.43	29.98	46.93	700 °C
36	80 min	39.92	55.29	25.78	36.58	40.24	84.57	49.27	44.25	37.21	54.41	800 °C
37	90 min	43.15	57.71	28.00	40.55	45.37	84.86	54.06	46.54	40.92	57.84	900 °C
38	100 min	43.24	58.00	30.22	41.94	50.19	84.13	58.51	48.74	44.26	60.05	1000 °C
39												
40												
41	Classe	sb20	sb63	sb11	sb07	sb09	ing E	sc10	sc12	sc19	sc62	Temperatura
42	acqua	0.77	4.76	2.92	3.22	4.27	28.48	5.65	4.03	4.22	5.05	100/125 °C
43	OC	29.63	38.53	18.64	23.89	29.15	45.86	35.43	32.61	23.02	36.87	125/650 °C
44	carbonati	1.26	4.33	1.90	2.94	2.60	1.98	4.72	3.80	2.75	5.01	650/700 °C
45	EC	11.58	10.39	6.77	11.89	14.17	8.55	12.72	8.31	14.28	13.12	700/1000 °C
46	residuo	56.76	42.00	69.78	58.06	49.81	15.87	41.49	51.26	55.74	39.95	oltre
47												
48												
49	EC + OC	41.21	48.92	25.41	35.78	43.32	54.41	48.15	40.92	37.30	49.99	
50	Classe	sb20	sb63	sb11	sb07	sb09	ing E	sc10	sc12	sc19	sc62	Media
51	OC%	71.90	78.76	73.35	66.77	67.29	84.29	73.58	79.69	61.71	73.76	73.11
52	EC%	28.10	21.24	26.65	33.23	32.71	15.71	26.42	20.31	38.29	26.24	26.89
53												

fig. 5.18 : Foglio di calcolo per la valutazione di EC ed OC

CAPITOLO 6

CAMPAGNA DI CAMPIONAMENTO E RISULTATI

6.1. Campionamenti alto volume per il PM10 (ARPAT)

I campionamenti di tipo quantitativo sono stati effettuati con filtri in fibra di quarzo condizionati e pesati secondo le indicazioni del DM 60 del 2002 e le indicazioni tecniche contenute nella norma UNI12341. Il campionamento con pompe ad alto volume (HV) è stato effettuato da ARPAT per sette giorni consecutivi, su 24 ore, per ogni mese (febbraio-luglio) e nei due siti individuati: Cascina Istituto d'Arte e Cascina San Benedetto.

6.2. Caratterizzazione e ubicazione dei siti di monitoraggio (ARPAT-UNIFI)

La campagna di monitoraggio del PM10 è stata condotta nel periodo Gennaio – Luglio 2003 al fine di cogliere le variazioni stagionali sia dal punto di vista dello scenario emissivo che delle variazioni climatiche e meteorologiche che potenzialmente possono influenzare la qualità dell'aria. Si sono individuati due siti di campionamento all'interno del territorio del Comune di Cascina. Nel comune di Cascina, è ubicata una centralina di qualità dell'aria che misura i parametri di legge dal 1995: la scelta di uno dei due siti di monitoraggio è ricaduta su questa postazione che permette un duplice vantaggio. Il primo è quello di poter fornire una serie storica di dati da poter confrontare con quelli misurati dalla centralina automatica e pertanto applicando le indicazioni dell'allegato XI del DM 60/02 verificare l'equivalenza del sistema di misura automatico con quello di riferimento (UNI12341). L'altro vantaggio corrisponde alla possibilità di caratterizzazione di un sito che per la classificazione della postazione e le caratteristiche valutate a priori delle sorgenti emissive, fornisca dati inerenti alle sorgenti antropiche di inquinamento ed in particolare il traffico autoveicolare. Pertanto il primo sito (tabella

6.1.) è stato classificato, per quanto concerne il progetto in questione come sito Urbano/Traffico.

Il secondo sito (tabella 6.2.), individuato con il principale criterio di rilevare un inquinamento non direttamente affetto dal traffico autoveicolare o dalle sorgenti caratteristiche dell'abitato urbano, è stato individuato in un parco a verde pubblico ai margini dell'argine del fiume Arno, in località San Benedetto e distante 2 km dall'altra postazione di misura. La scelta è ricaduta su questa postazione in quanto di proprietà ARPAT.

In figura 6.1. l'esatta localizzazione dei due siti rispetto all'abitato di Cascina.

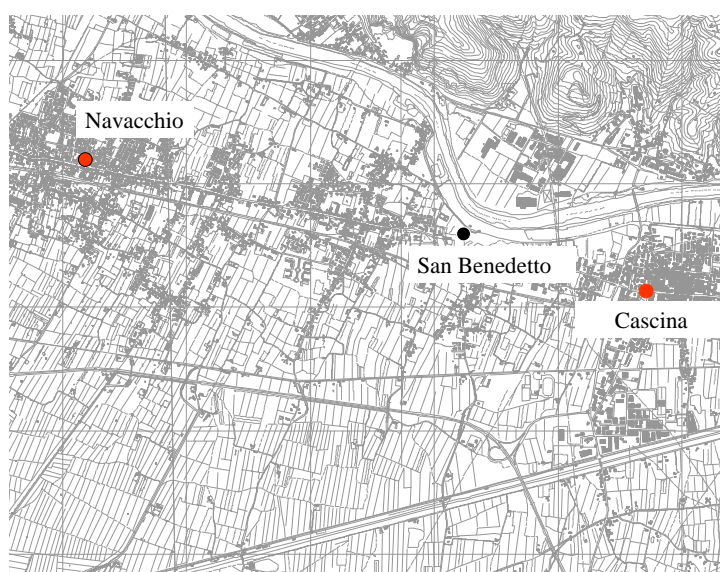


Fig. 6.1. Localizzazione siti di campionamento (● nero) e centraline di qualità dell'aria (● rosso)

6.3. Risultati del campionamento

Relativamente alla campagna di monitoraggio dei dati di qualità dell'aria nei due siti di misura si sono effettuate le misure di PM10 e le misure degli altri inquinanti monitorati al fine del rispetto dei parametri di qualità dell'aria; inoltre grazie all'installazione da parte di ARPAT di un mezzo mobile, durante la campagna di misura, nel sito di San Benedetto, è stato possibile registrare anche i parametri meteorologici per il periodo considerato. In definitiva nella tabella 6.3. si riporta una sintesi dei giorni di campionamento con le misure effettuate.

Tabella 6.1. : campionamenti Cascina Scuole

n° Filtro	Inizio Camp.		Fine Camp.		Meteo	Volume Totale	Filtro bianco (g)	Filtro camp.to (g)	PM10 (µg)	Conc. (µg/m ³)	Sett
	Data	Ora	Data	Ora							
10	2/20/2003	13.18	2/21/2003	12.20	B	1520	4.1605	4.2973	136820	90	I°
8	2/21/2003	12.28	2/22/2003	12.15	B	1591	4.1714	4.2793	107960	68	
6	2/22/2003	12.45	2/23/2003	12.45	B	1595	4.1807	4.2435	62760	39	
2	2/24/2003	12.30	2/25/2003	12.30	B	1606	4.2897	4.4361	146350	91	
12	2/25/2003	12.40	2/26/2003	12.45	B	1606	4.1727	4.3126	139940	87	
13	2/26/2003	12.50	2/27/2003	12.55	B-V	1622	4.1756	4.3267	151060	93	
15	3/10/2003	12.20	3/11/2003	12.20	B	1638	4.20423	4.3322	127940	78	II°
17	3/11/2003	12.30	3/12/2003	13.05	B-N	1678	4.2337	4.3068	73130	44	
19	3/12/2003	13.15	3/13/2003	12.10	N-B	1564	4.2349	4.3113	76330	49	
21	3/13/2003	12.20	3/14/2003	12.20	B-V V-	1638	4.2522	4.3336	81380	50	
23	3/14/2003	12.25	3/15/2003	12.00	N+VF	1620	4.2528	4.3140	61190	38	
25	3/15/2003	12.10	3/16/2003	11.30	VF-VF	1572	4.2793	4.3317	52440	33	
27	3/16/2003	11.35	3/17/2003	12.25	VF-B	1673	4.5526	4.6134	60860	36	
30	4/4/2003	11.31	4/5/2003	10.57	V-B	1610	4.5138	4.5553	41530	26	III°
31	4/5/2003	11.06	4/6/2003	11.12	B-B	1656	4.5179	4.5776	59740	36	
33	4/6/2003	11.20	4/7/2003	12.15	B-VF	1723	4.5146	4.5861	71460	41	
14	4/7/2003	12.20	4/8/2003	11.33	Va-B	1605	4.1803	4.2257	45360	28	
36	4/8/2003	11.38	4/9/2003	11.10	B-N	1617	4.5049	4.5597	54810	34	
38	4/9/2003	11.17	4/10/2003	11.34	N-P	1668	4.4855	4.5379	52430	31	
40	4/10/2003	11.41	4/11/2003	11.06	P-P	1619	4.4891	4.5453	56180	35	
47	5/8/2003	11.50	5/9/2003	12.35	B-Va	1245	4.4736	4.5877	114100	92	IV°
45	5/9/2003	12.45	5/10/2003	10.40	Va-N	1407	4.4662	4.5408	74650	53	
44	5/10/2003	10.47	5/11/2003	10.22	N-B	1599	4.4824	4.5465	64080	40	
42	5/11/2003	10.28	5/12/2003	11.38	B-B	1639	4.4758	4.5473	71570	44	
51	5/12/2003	11.44	5/13/2003	12.33	B-B	1605	4.4572	4.5492	91940	57	
52	5/13/2003	13.20	5/14/2003	12.00	B-B	1557	4.4625	4.5637	101190	65	
54	5/14/2003	12.12	5/15/2003	11.00	B-B	1597	4.1440	4.2308	86790	54	
62	6/4/2003	11.40	6/5/2003	11.45	B-B	1587	4.1624	4.2697	107370	68	V°
61	6/5/2003	11.50	6/6/2003	9.00	B-B	1473	4.1650	4.2518	86820	59	
59	6/6/2003	9.08	6/7/2003	9.52	B-B	1803	4.1664	4.2659	99500	55	
56	6/7/2003	10.00	6/8/2003	9.21	B-B	1715	4.1711	4.2553	84270	49	
64	6/8/2003	9.34	6/9/2003	8.40	B-B	1659	4.1663	4.2436	77310	47	
66	6/9/2003	8.45	6/10/2003	10.14	B-B	1844	4.1828	4.2923	109450	59	
68	6/10/2003	10.22	6/11/2003	9.50	B-B	1723	4.1792	4.2860	106790	62	VI°
71	7/4/2003	11.33	7/5/2003	10.56	B-B	1818	4.1846	4.2536	69020	38	
72	7/5/2003	11.03	7/6/2003	10.55	B-B	1661	4.1887	4.2375	48770	29	
74	7/6/2003	11.03	7/7/2003	11.35	B-B	1696	4.2079	4.2580	50090	30	
76	7/7/2003	11.41	7/8/2003	10.30	B-B	1479	4.1927	4.2508	58110	39	

Tabella 6.2. : campionamenti San Benedetto

n° Filtro	Inizio Camp.		Fine Camp.		Meteo	Volume Totale	Filtro bianco (g)	Filtro camp.to (g)	PM10 (µg)	Conc. (µg/m³)	Sett.
	Data	Ora	Data	Ora							
9	2/20/2003	13.33	2/21/2003	12.40	B-B	1568	4.1557	4.2477	92060	59	I°
7	2/21/2003	12.50	2/22/2003	12.35	B-B	1586	4.1629	4.2369	73974	47	
5	2/22/2003	12.40	2/23/2003	15.00	B-B	1758	4.1608	4.2047	43930	25	
1	2/23/2003	15.10	2/24/2003	12.40	B-B	1466	4.2856	4.3552	69570	47	
3	2/24/2003	12.45	2/25/2003	12.45	B-B	170	4.1693	annullato	annull.	annull.	
11	2/25/2003	16.00	2/26/2003	13.00	B-B	1436	4.1623	4.3126	150260	105	
4	2/26/2003	13.05	2/27/2003	13.10	B-V	1651	4.1636	4.2774	113810	69	
16	3/10/2003	12.30	3/11/2003	12.50	B-B	1668	4.2072	4.3272	119950	72	II°
18	3/11/2003	13.00	3/12/2003	13.25	B-N	1682	4.2282	4.2841	55870	33	
20	3/12/2003	13.30	3/13/2003	12.25	N-B	1571	4.2438	4.3046	60860	39	
22	3/13/2003	12.30	3/14/2003	12.45	B-V V-	228	4.2689	annullato	annull.	annull.	
24	3/14/2003	12.55	3/15/2003	12.15	N+VF	1599	4.2555	4.2920	36500	23	
26	3/15/2003	12.25	3/16/2003	11.45	VF-VF	1599	4.5697	4.5959	26210	16	
28	3/16/2003	11.55	3/17/2003	12.50	VF-B	1708	4.5506	4.5904	39810	23	
29	4/4/2003	11.03	4/5/2003	11.17	V-B	1661	4.5330	4.5492	16260	10	III°
32	4/5/2003	11.24	4/6/2003	11.27	B-B	1657	4.5185	4.5564	37950	23	
34	4/6/2003	11.38	4/7/2003	11.45	B-VF	1670	4.5105	4.5567	46140	28	
35	4/7/2003	11.50	4/8/2003	11.45	Va-B	1656	4.5044	4.5367	32310	20	
37	4/8/2003	11.50	4/9/2003	11.24	B-N	1624	4.4999	4.5379	37990	23	
39	4/9/2003	11.33	4/10/2003	11.49	N-P	1672	4.4965	4.5265	30020	18	
41	4/10/2003	11.57	4/11/2003	11.15	P-P	1622	4.4922	4.5309	38650	24	
48	5/8/2003	11.07	5/9/2003	11.00	B-Va	1612	4.4534	4.5373	83850	52	IV°
46	5/9/2003	11.55	5/10/2003	10.50	Va-N	1555	4.4693	4.5476	78300	50	
43	5/10/2003	11.00	5/11/2003	10.33	N-B	1589	4.4764	4.5272	50730	32	
49	5/11/2003	10.40	5/12/2003	11.00	B-B	1642	4.4625	4.5217	59180	36	
50	5/12/2003	11.07	5/13/2003	13.33	B-B	1793	4.4450	4.5119	66950	37	
53	5/13/2003	14.20	5/14/2003	12.20	B-B	1485	4.1532	4.2043	51090	34	
55	5/14/2003	12.25	5/15/2003	11.00	B-B	1524	4.1637	4.2175	53850	35	
63	6/4/2003	11.45	6/5/2003	11.53	B-B	1607	4.1754	4.2401	64790	40	V°
60	6/5/2003	12.00	6/6/2003	9.10	B-B	1422	4.1533	4.2001	46770	33	
58	6/6/2003	9.15	6/7/2003	10.06	B-B	1633	4.1633	4.2141	50830	31	
57	6/7/2003	10.16	6/8/2003	9.34	B-B	1552	4.1624	4.2167	54390	35	
65	6/8/2003	9.40	6/9/2003	8.45	B-B	1600	4.1715	4.2226	51160	32	
67	6/9/2003	8.50	6/10/2003	10.20	B-B	1652	4.1821	4.2420	59880	36	
69	6/10/2003	10.27	6/11/2003	9.50	B-B	1547	4.1758	4.2242	48320	31	
70	7/4/2003	11.33	7/5/2003	11.14	B-B	1620	4.1750	4.2028	27840	17	VI°
73	7/5/2003	11.23	7/6/2003	11.14	B-B	1631	4.2083	4.2372	28960	18	
75	7/6/2003	11.23	7/7/2003	11.50	B-B	1672	4.1900	4.2193	29290	18	
77	7/7/2003	11.58	7/8/2003	11.46	B-B	1628	4.1773	4.2149	37690	23	
78	7/8/2003	11.55	7/9/2003	11.45	B-B	1630	4.1814	4.2653	83880	51	
79	7/9/2003	11.52	7/10/2003	11.51	B-B	1640	4.1809	4.2324	51500	31	
80	7/10/2003	11.59	7/11/2003	12.14	B-B	1637	4.1753	4.2339	58610	36	

Tabella 6.3. Riepilogo campagna di monitoraggio Cascina primo semestre 2003.

Periodo		Cascina Istituto			San Benedetto			Analisi di Laboratorio
Mese	Giorni	Centralina QA	HVS	LVS	Mezzo Mobile	HVS	LVS	
		Parametri QA*	PM10	PM10	Parametri Mete*o	PM10	PM10	
		Parametri Meteo*						
Febbraio	(20-26)	X	X	X	X	X	X	X
Marzo	(10-16)	X	X	X	X	X	X	X
Aprile	(04-10)	X	X	X	X	X	X	
Maggio	(08-14)	X	X	X	X	X	X	X
Giugno	(04-10)	X	X	X	X	X	X	X
Luglio	(04-10)	X	X	X	X	X	X	

* Parametri QA: PM10, CO, NO_x, NO₂, NMHC; Parametri meteorologici: DV(°N), V (m/s), UR(%) Press (mmbar), T(°C), R(W/m²)

6.4. Campionamenti a basso volume ad Ingegneria ed ITI

Per avere a disposizione un maggior numero di campioni, ma soprattutto meglio caratterizzati dal punto di vista meteorologico e dello scenario emissivo si è deciso di arricchire il quadro tramite due ulteriori serie di campionamenti (figura 6.2) di 24 ore effettuati con un impattatore a basso volume completo di pompa volumetrica (EPA).



Fig. 6.2 siti di campionamento

Una serie è stata eseguita posizionando l'impattatore sul tetto di ingegneria (circa 15 m d'altezza), potendo contare sfruttando anche sulle informazioni della centralina meteo, integrandole.

La seconda serie ha avuto luogo nei pressi dell'istituto tecnico in via Rindi, via notevolmente trafficata.

Ogni filtro è stato pesato (con grado di precisione del decimillesimo di grammo) prima e dopo il condizionamento, e poi a campionamento avvenuto nuovamente prima e dopo il condizionamento (tabella 6.4). La pompa volumetrica ci dà indicazione dell'esatto volume d'aria campionato, tenendo conto della temperatura si passa ai normali metri cubi e quindi è possibile valutare la concentrazione di PM.

Tabella 6.4 : campionamenti ingegneria

FILTRO	GIORNO	BIANCO [g]	NERO [g]	PM10 [g]	VOL [l]	T [C°]	VOLN [l]	CONC [µg/m3]
C	04/03/04	0.1534	0.1543	0.0009	24.4	9.75	23.56	38.20
D	09/03/04	0.1521	0.1532	0.0011	25.3	7.25	24.65	44.63
E	10/03/04	0.1502	0.1511	0.0009	24.7	7.90	24.01	37.49
F	11/03/04	0.1528	0.1535	0.0007	24.8	5.70	24.29	28.82
G	15/03/04	0.1535	0.1543	0.0008	24.8	11.30	23.81	33.59
H	16/03/04	0.1518	0.1532	0.0014	24.7	13.42	23.54	59.47

Una volta ottenute le concentrazioni è stato anche possibile confrontare i valori ottenuti con quelle di alcune centraline sparse nella zona in tabella 6.5.

Tabella 6.5 : confronto concentrazioni ingegneria con altre centraline

FILTRO	GIORNO	CONC [µg/m3]	ORATOIO	BORGHETTO	PONTEDERA	CASCINA	NAVACCHIO	VEL. VENTO
C	04/03/04	38.20	72.86	59.96	38.30	78.67	82.90	1.75
D	09/03/04	44.63	32.05	32.18	28.72	47.57	55.59	2.44
E	10/03/04	37.49	22.54	26.75	20.50	39.80	39.70	3.34
F	11/03/04	28.82	26.20	28.96	23.37	49.46	48.58	2.32
G	15/03/04	33.59	55.50	59.50	37.00	75.50	79.50	0.85
H	16/03/04	59.47	60.50	67.00	41.00	85.50	83.00	0.95

È quindi possibile graficarle in modo da permettere un confronto in figura 6.3. Nei giorni (primo e ultimi due) con poco vento (< 2 m/s) si sono registrati valori tendenzialmente più bassi delle altre centraline, spiegabile per un minore rimescolamento dell'aria, quindi una maggior densità di polveri a livello stradale, influenzata dal contributo degli scarichi degli autoveicoli e del risollevarsi del particolato stradale (manto stradale, pneumatici,...).

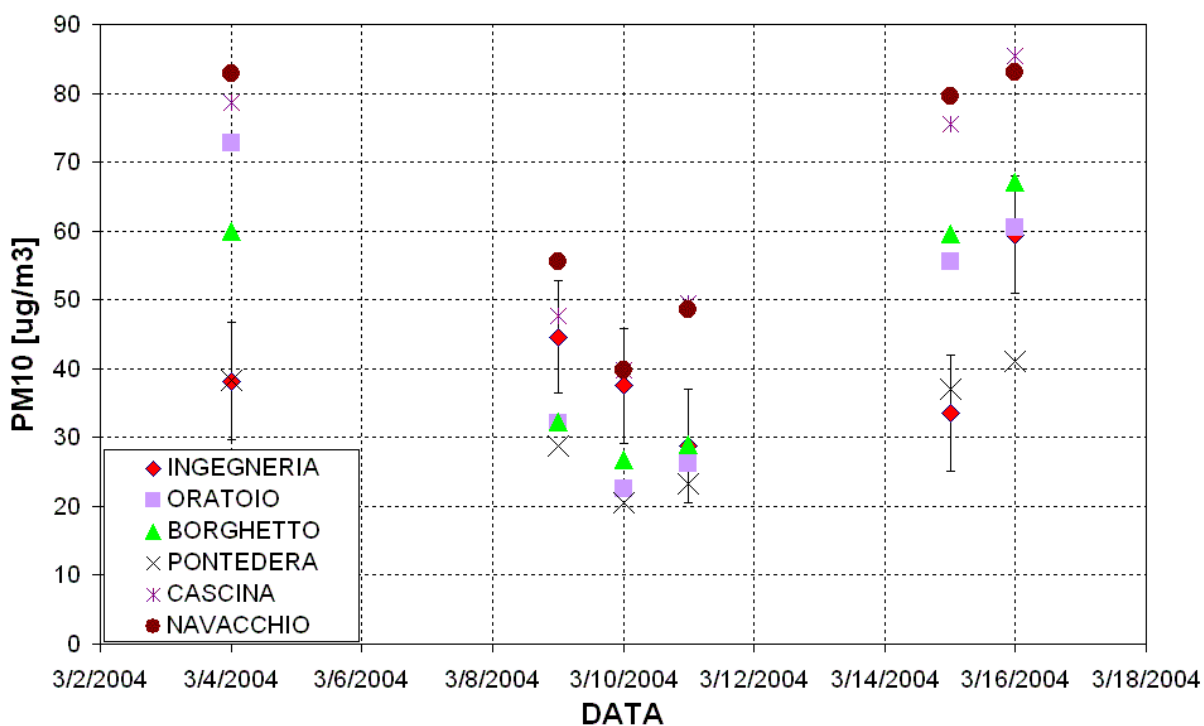


fig. 6.3. Confronto concentrazioni ingegneria con centraline

Anche per la seconda serie di campionamenti si è seguita la stessa procedura (tabella 6.6), anche se in questo caso non si disponeva di dati meteo con lo stesso dettaglio.

Tabella 6.6. :campionamenti Istituto tecnico

FILTRO	BIANCO [g]	NERO [g]	PM10 [g]	VOL N [l]	CONC [µg/m³]
9/29/2004	0.1537	0.1549	0.0012	20.076	59.77
9/30/2004	0.1523	0.1532	0.0009	19.651	45.80
10/1/2004	0.1536	0.1545	0.0009	21.053	42.75
10/2/2004	0.1551	0.1572	0.0021	48.737	43.09

Anche questa volta si è confrontato le concentrazioni ottenute con quelle delle altre centraline della zona (tabella 6.7), ed infine graficato il risultato in figura 6.4.

Tabella 6.7. : confronto concentrazioni istituto tecnico con altre centraline

FILTRO	CONC[µg/m³]	ORATOIO	BORGHETTO	PONTEDERA	CASCINA	NAVACCHIO
9/29/2004	59.77	32	28.5	22.5	39.5	45
9/30/2004	45.80	39	35	26	42	54.5
10/1/2004	42.75	36.5	34	24.5	47	52.5
10/2/2004	43.09	33	29	26	47	49.5

Questa volta anche il nostro campionamento è a livello della strada, le concentrazioni registrate non evidenziano nessun comportamento particolare rispetto a

quello delle centraline (figura 6.4), da notare che essendo stati giorni piovosi i valori registrati sono più bassi, ed a parte il primo valore gli altri sono abbastanza raccolti.

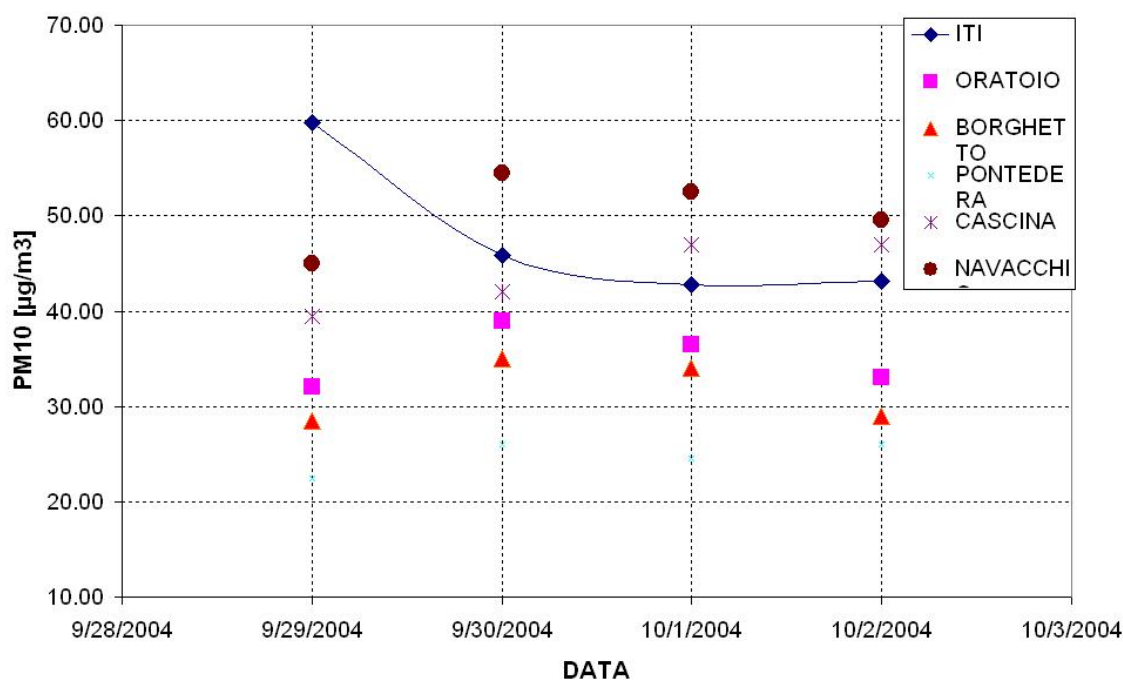


fig. 6.4. Confronto concentrazioni ingegneria con centraline

6.5. Applicazione del metodo di analisi

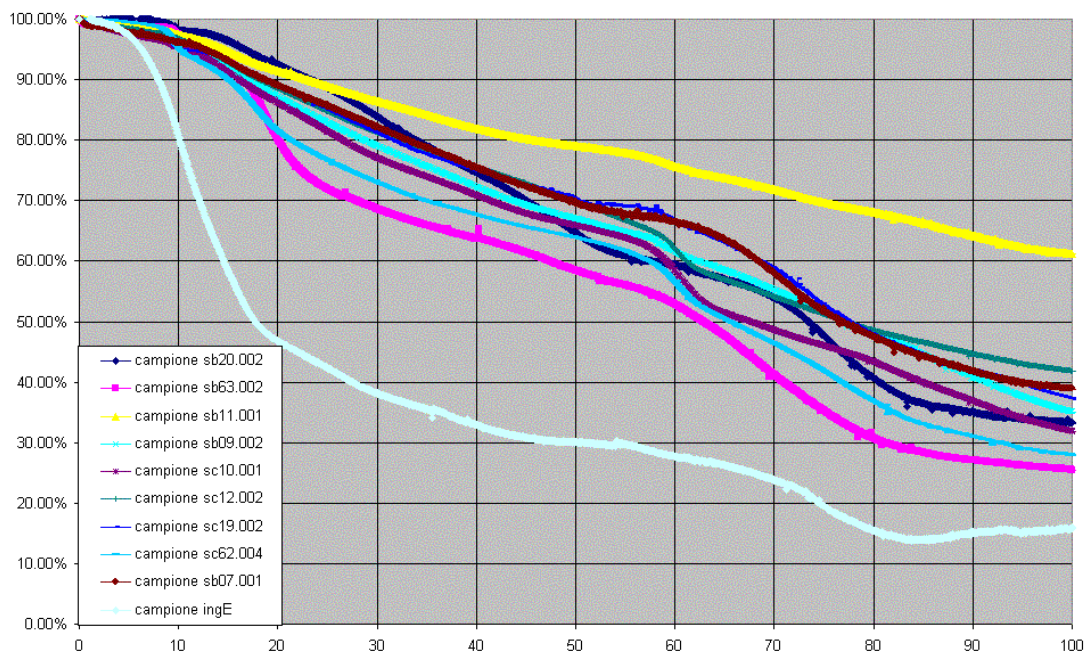


fig. 6.5. Scansioni termiche in azoto (perdita peso% , minuti)

Passo preliminare per l'analisi di ogni nuovo campione è una scansione termica, che oltre a dare già di per se delle informazioni importanti è necessaria per avere una conoscenza di massima dello stesso. Questa operazione può essere compiuta sia in azoto (atmosfera inerte, figura 6.5) che in aria (atmosfera ossidante, figura 6.8).

A questo punto è facile valutare la perdita in peso corrisponde a differenti tempi, cui corrispondono differenti temperature e quindi differenti classi di sostanze (tabella 6.8 e figura 6.6).

Tabella 6.8. : perdite in peso in azoto

tempo	sb20	sb63	sb11	sb07	sb09	ing E	sc10	sc12	sc19	sc62	Temper
10 min	0.00	0.86	1.55	1.88	2.35	20.18	3.52	2.16	3.03	3.37	100 °C
20 min	3.07	15.60	5.48	5.36	7.69	33.19	8.50	7.47	4.75	6.71	200 °C
30 min	6.70	10.33	4.21	5.27	6.92	8.64	8.22	6.46	6.21	13.64	300 °C
40 min	6.96	3.48	3.86	5.01	5.40	5.23	5.33	4.85	4.44	4.34	400 °C
50 min	7.38	2.90	2.03	3.69	3.67	2.67	4.08	4.72	2.67	2.58	500 °C
60 min	5.03	5.79	2.53	2.96	4.79	2.45	6.70	7.18	3.39	6.27	600 °C
70 min	2.52	8.65	3.79	5.88	5.20	3.95	9.44	7.59	5.49	10.02	700 °C
80 min	8.26	7.68	2.33	6.53	4.22	8.26	3.48	3.82	7.23	7.48	800 °C
90 min	3.23	2.42	2.22	3.97	5.13	0.29	4.79	2.29	3.71	3.43	900 °C
100 min	0.09	0.29	2.22	1.39	4.82	0.00	4.45	2.20	3.34	2.21	1000 °C
residuo	56.76	42.00	69.78	58.06	49.81	15.87	41.49	51.26	55.74	39.95	oltre

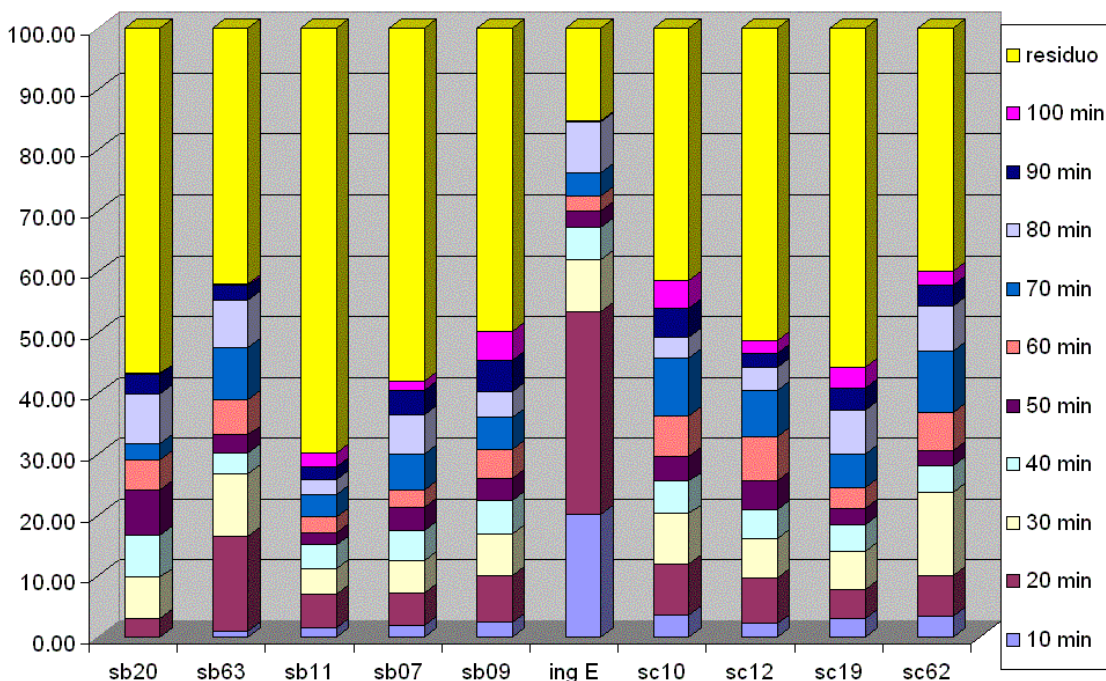


Fig. 6.6. : Perdite in peso a diversi tempi (aria)

Per rendere più significative queste informazioni basta raccogliere le perdite relative ad uno spettro di temperature riconducibili al carbonio organico, elementare e ai carbonati.

Per l'umidità si considera tutto ciò che abbandona il filtro fino a 125°C per tener conto anche dell'acqua legata, il carbonio organico da 125 a 650°C, i carbonati da 650 a 700°C, il carbonio elementare da 700 a 1000°C. Residuo è tutto ciò che rimane, essendo in atmosfera inerte, probabile anche tracce di carbonio elementare. I valori di passaggio sono presi dalla normativa EPA (tabella 6.9 e figura 6.7)

Tabella 6.9. : perdite in peso (%) in azoto

Classe	sb20	sb63	sb11	sb07	sb09	ing E	sc10	sc12	sc19	sc62	Temper
acqua	0.77	4.76	2.92	3.22	4.27	28.48	5.65	4.03	4.22	5.05	100/125 °C
OC	29.63	38.53	18.64	23.89	29.15	45.86	35.43	32.61	23.02	36.87	125/650 °C
carbonati	1.26	4.33	1.90	2.94	2.60	1.98	4.72	3.80	2.75	5.01	650/700 °C
EC	11.58	10.39	6.77	11.89	14.17	8.55	12.72	8.31	14.28	13.12	700/1000°C
residuo	56.76	42.00	69.78	58.06	49.81	15.87	41.49	51.26	55.74	39.95	oltre

Risultato che può essere graficato.

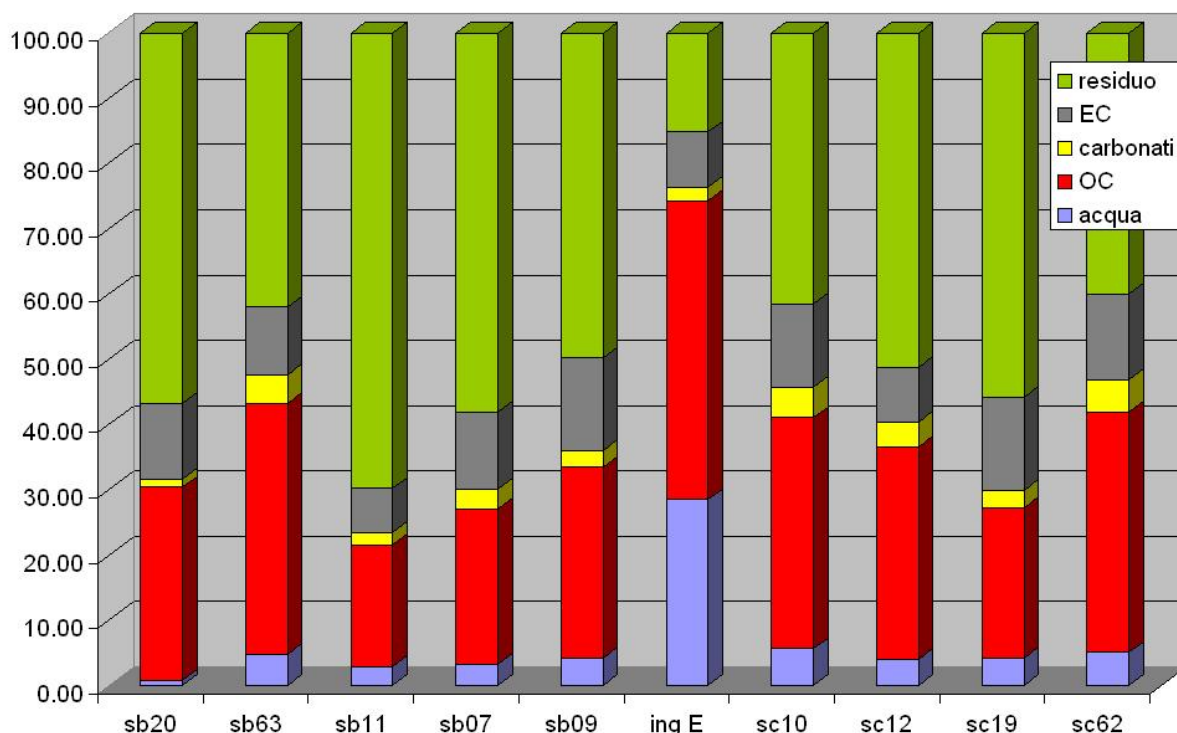


Fig. 6.7. : Stima composizione (azoto)

Stesso discorso viene fatto in atmosfera ossidante.

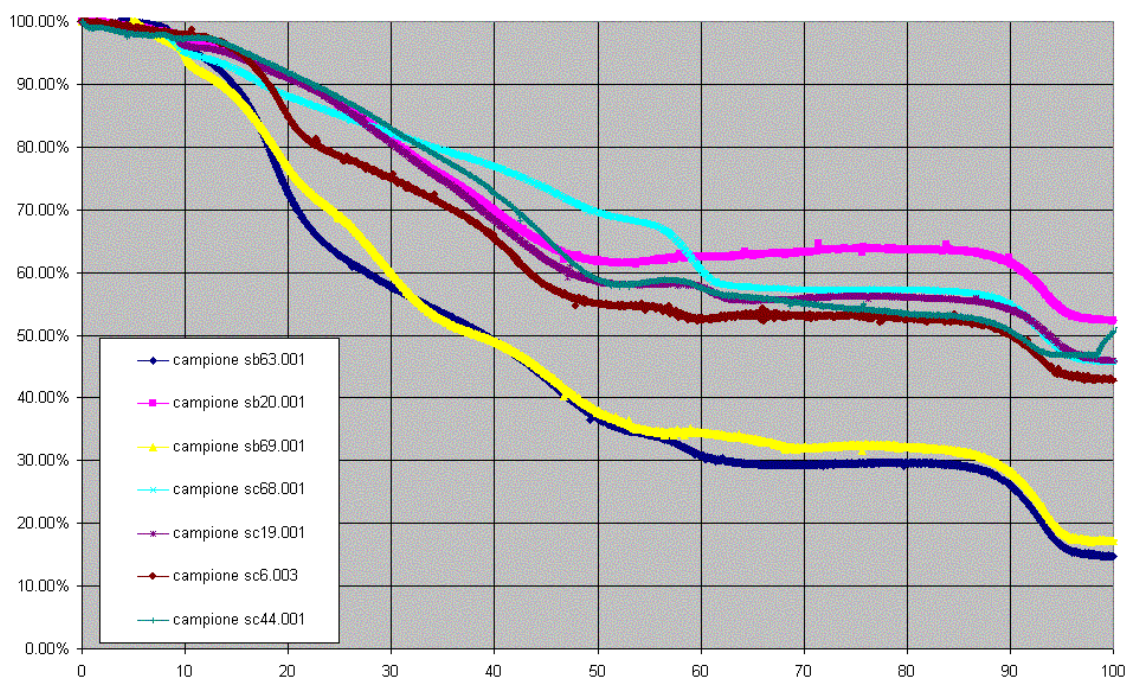


Fig. 6.8 : Scansioni termiche in aria (perdita peso% , minuti)

Tabella 6.8. : perdite in peso in aria

tempo	sb63	sb20	sb69	sc44	sc68	sc19	sc6	sc62.001	sc62.003	Temperatura
10 min	4.00	3.25	5.14	2.68	4.82	3.83	2.18	0.68	2.31	100 °C
20 min	23.64	5.43	18.03	5.47	7.18	5.25	13.05	10.80	12.61	200 °C
30 min	14.80	10.29	16.88	8.86	5.85	10.36	9.90	7.95	8.42	300 °C
40 min	8.59	11.26	10.98	10.28	5.30	12.30	9.41	7.31	6.67	400 °C
50 min	12.30	8.04	11.16	13.80	7.26	9.72	10.39	10.04	9.33	500 °C
60 min	5.80	0.00	3.43	1.31	9.09	0.85	2.61	4.80	6.07	600 °C
70 min	1.51	0.00	2.39	2.54	3.25	1.84	0.00	2.19	0.33	700 °C
80 min	0.00	0.00	0.00	1.50	0.02	0.00	0.00	1.05	-0.73	800 °C
90 min	3.72	2.15	3.91	2.93	2.23	2.00	3.00	3.35	2.28	900 °C
100 min	11.38	9.16	11.04	0.16	9.29	8.09	7.23	10.19	10.04	1000 °C
residuo	14.66	52.33	17.24	50.47	45.71	45.90	42.79	41.64	42.67	oltre

Anche in questo caso le perdite di peso vengono (tabella 6.8 e figura 6.9) raccolte in gruppi significativi.

Per l'umidità si considera tutto ciò che abbandona il filtro fino a 125°C per tener conto anche dell'acqua legata, il carbonio organico da 125 a 650°C, i carbonati da 650 a 700°C, il carbonio elementare da 700 a 1000°C. I valori di passaggio sono presi dalla normativa EPA (tabella 6.9 e figura 6.10).

Tabella 6.9. : perdite in peso (%) in azoto

	sb63	sb20	sb69	sc44	sc68	sc19	sc6	sc62.001	sc62.003	Temperatura
acqua	9.91	4.61	9.65	4.05	6.61	5.14	5.44	3.38	5.46	100/125 °C
OC	59.98	33.66	57.17	39.62	34.51	38.09	42.10	39.30	40.11	125/650 °C
carbonati	0.76	0.00	1.20	1.27	1.63	0.92	0.00	1.10	0.17	650/700 °C
EC	15.10	11.31	14.95	4.59	11.54	10.09	10.23	14.59	12.32	700/1000 °C
residuo	14.66	52.33	17.24	50.47	45.71	45.90	42.79	41.64	42.67	oltre

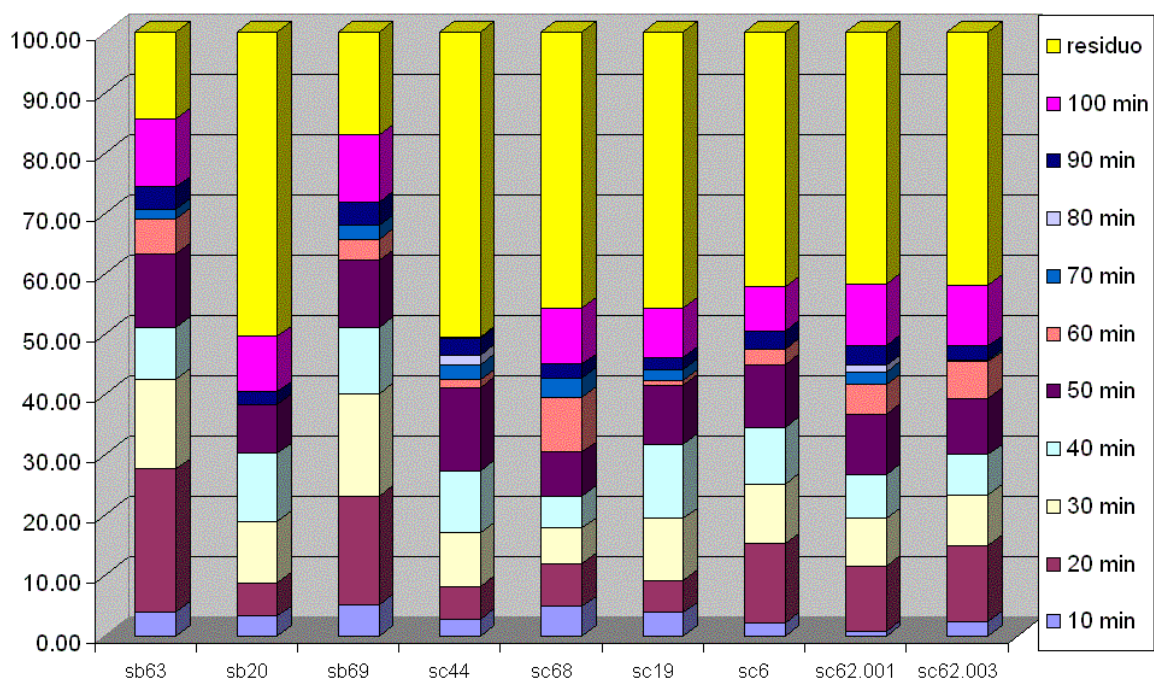


Fig. 6.9. : Perdite in peso a diversi tempi (aria)

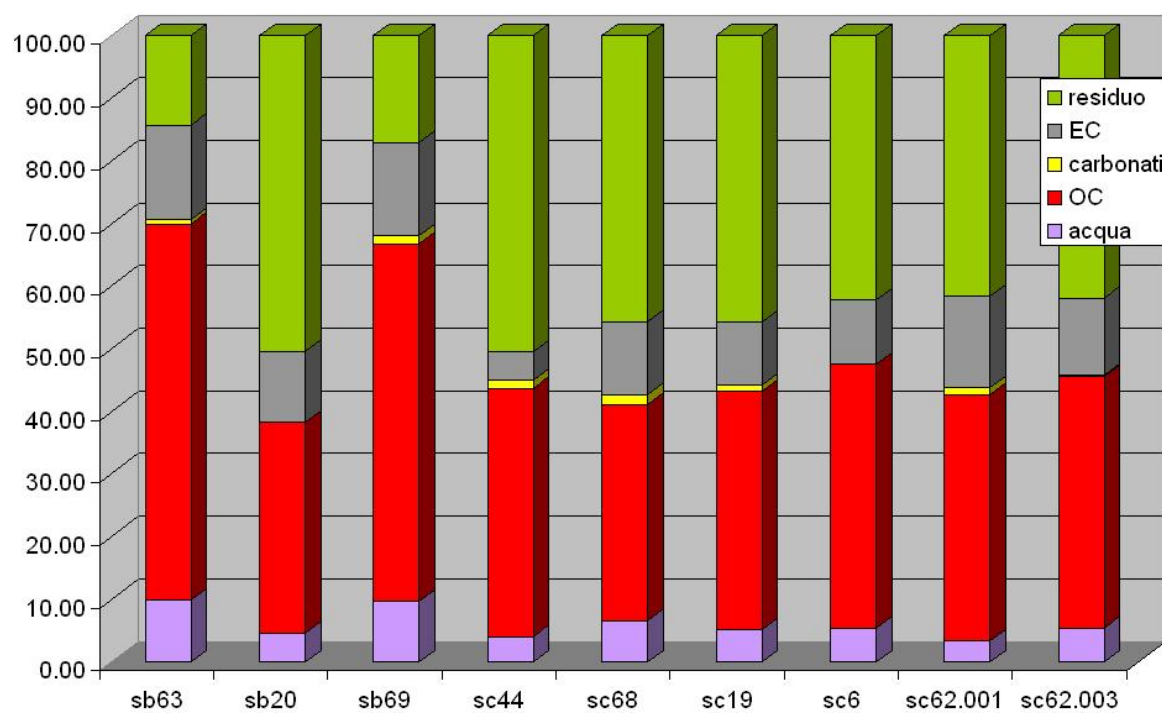


Fig. 6.10. : Stima composizione (azoto)

Focalizzando l'attenzione sulla parte carboniosa:

Tabella 6.10. : Percentuali OC ed EC in azoto o aria

Atmosfera inerte (azoto)										
Classe	sb20	sb63	sb11	sb07	sb09	sc10	sc12	sc19	sc62	Media
OC	71.90	78.76	73.35	66.77	67.29	73.58	79.69	61.71	73.76	71.87
EC	28.10	21.24	26.65	33.23	32.71	26.42	20.31	38.29	26.24	28.13

Atmosfera ossidante (aria)										
Classe	sb63	sb20	sb69	sc44	sc68	sc19	sc6	sc62.001	sc62.003	Media
OC	79.89	74.85	79.27	89.62	74.94	79.06	80.45	72.92	76.50	78.61
EC	20.11	25.15	20.73	10.38	25.06	20.94	19.55	27.08	23.50	21.39

I valori trovati sono in accordo con la letteratura. Il carbonio elementare in azoto va a pesare per un 8% in più in media e per lo stesso campione il 3-4% (18% per il campione sc19). Questa differenza è dovuta al maggior grado di charring, cioè la trasformazione di carbonio organico in elementare a causa delle alte temperature. Questo fenomeno avviene sia in entrambe le atmosfere, ma la sua incidenza è maggiore in inerte, dove la conversione di OC in EC può raggiungere il 30%.

Come già affermato illustrando la procedura, molto importante è anche la derivata della perdita in peso (figura 6.11), in quanto aggiunge nuove informazioni.

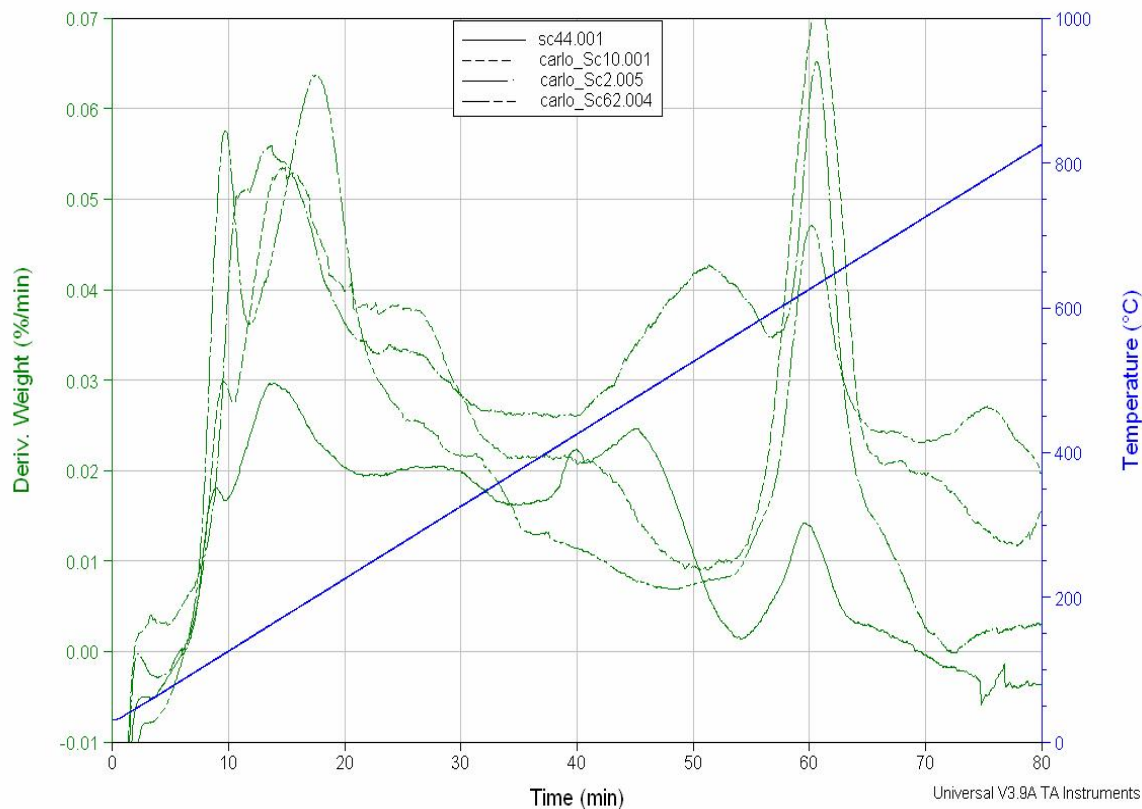


Fig. 6.11. : Andamento della derivata per vari campioni in azoto

Vediamo come i campioni scelti presentano alcuni picchi comuni ed altri caratteristici, si è scelto come picchi caratteristici quelle corrispondenti alle temperature:

Tabella 6.11. temperature di picchi e corrispondenti scelte di gradino

T picchi	113°C	163°C	302°C	422°C	479°C	622°C
T step	115°C	150°C	300°C	450°C		600°C

In questo modo si è costruito un nuovo profilo termico a 5 gradini con 20 minuti di permanenza ad ogni step termico (figura 6.12).

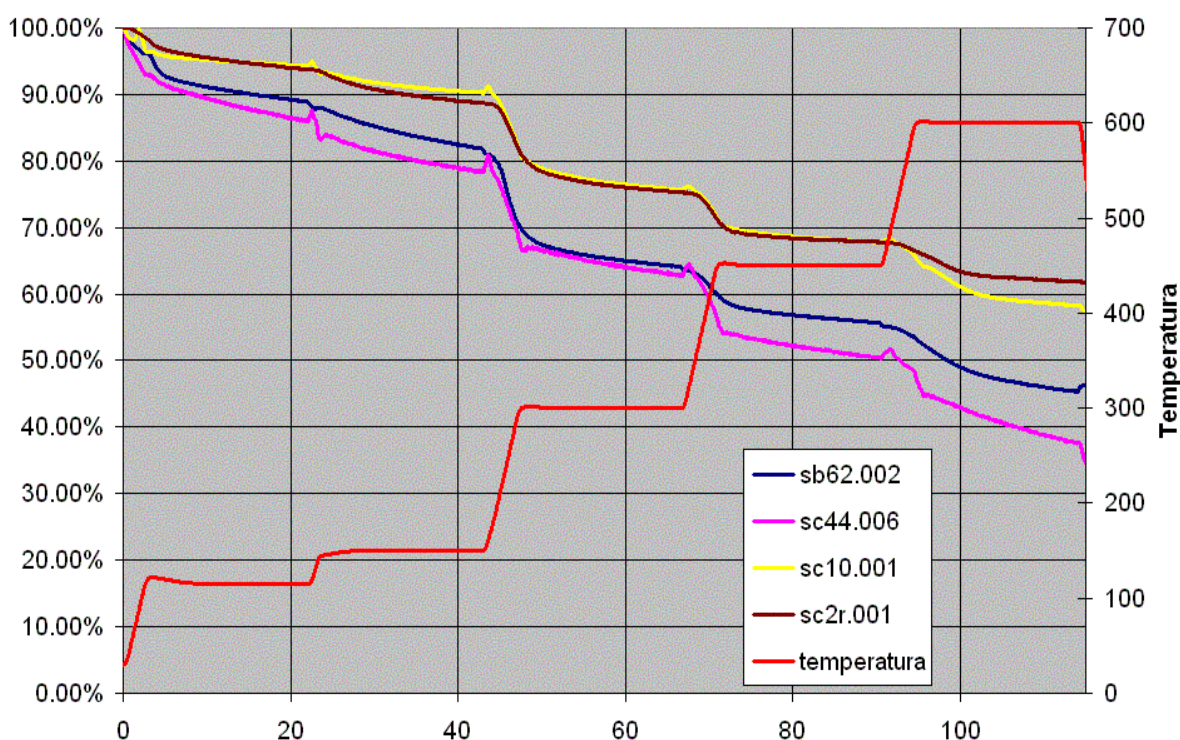


Fig. 6.12. : Perdite in peso % per profilo a gradini in azoto

Ad ogni step corrisponde una certa perdita in peso:

tabella 6.12. : Perdita in peso per ogni step di temperatura

tempo	sc62	sc44	sc10	sc2
115°C	11.47	13.89	5.59	6.28
150°C	7.12	7.80	4.09	5.03
300°C	17.77	15.30	14.51	13.45
450°C	8.43	12.52	7.73	7.16
600°C	9.74	13.30	9.80	6.30
residuo	45.47	37.19	58.28	61.78

È possibile ricondurre queste perdite ad una classe di interesse:

tabella 6.13. : Classe corrispondente a perdita in peso

	sc62	sc44	sc10	sc2
acqua	18.59	21.69	9.68	11.31
VOC (+ IPA)	17.77	15.30	14.51	13.45
organici leggeri	8.43	12.52	7.73	7.16
organici pesanti	9.74	13.30	9.80	6.30
residuo	45.47	37.19	58.28	61.78

Non c'è proporzionalità tra altezza dei picchi e perdita in peso corrispondente, ad esempio sc44 a 600°C ha la perdita maggiore, nonostante il picco corrispondente sia il minore. La presenza dei picchi stanno solo ad indicare l'attivarsi di un nuovo processo, non danno misura esatta della sua entità.

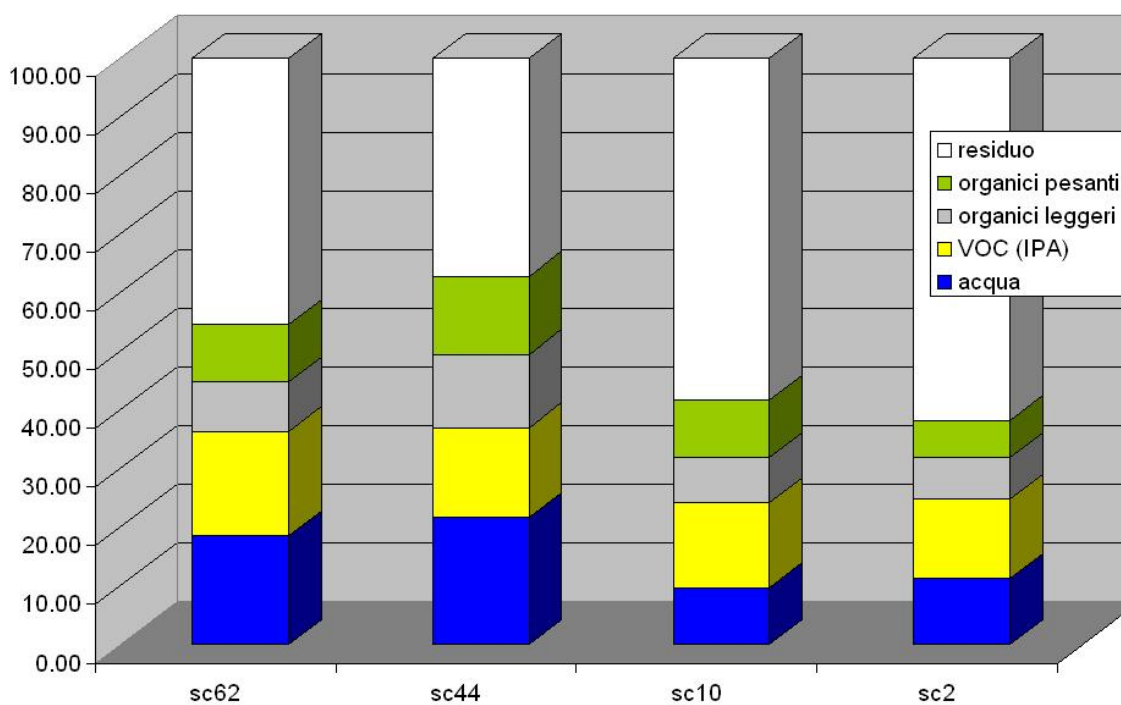


Fig. 6.13. :Stima composizione step profile

CAPITOLO 7

CONCLUSIONI

7.1 Conclusioni

Dovendo affrontare un oggetto di studio così nuovo e discusso, come il particolato atmosferico, è stato necessario un approfondimento preliminare nello studio e nella comprensione della sua componente organica e delle tecniche di analisi fino ad oggi utilizzate. Per la novità dello studio, le fonti d'informazione sono state principalmente gli articoli di altri ricercatori che si erano già interessati a questa problematica e le disposizioni di legge sia comunitarie che americane (più consolidate rispetto a quelle europee). Non essendoci ancora una ampia base di informazioni consolidata ed accettata dalla comunità scientifica, relativamente alle metodiche analitiche per il PM10 ed in particolare per la componente organica in questo lavoro di tesi si è voluto sviluppare un metodo speditivo per la caratterizzazione dei campioni di PM.

All'interno del panorama di tecniche possibili si è focalizzata l'attenzione sulla caratterizzazione del PM tramite tecniche di termoanalisi con l'obiettivo di:

- identificare comportamenti caratteristici nelle prove (pattern)
- elaborare profili termici che diano risultati significativi
- valutare la componente organica, inorganica presente nel campione

Dopo un certo numero di prove esplorative è stato possibile approntare una procedura di analisi, che tenesse conto di tutte le necessarie fasi: il campionamento, la preparazione del sample, l'analisi vera e propria fino all'elaborazione dei risultati ed infine l'analisi dell'errore commesso nelle determinazioni analitiche per eliminare eventuali artefatti e trarre una caratterizzazione qualitativa.

Tramite l'applicazione della metodologia analitica proposta si è potuto arrivare a dare una stima per il contenuto di umidità, EC, OC e carbonati in accordo con i valori della letteratura. Poi dopo uno studio degli andamenti delle derivate si è costruito un profilo termico che ponesse attenzione sulle temperature corrispondenti ai picchi, in

questo caso è stato possibile spingersi oltre la classificazione di EC ed OC, ed identificare classi distinte di OC, tra cui gli IPA, molto importanti per il loro impatto sulla salute umana.

In seno a queste valutazioni risulterebbero utili informazioni di tipo qualitativo e quantitativo relativi ai costituenti del PM che possono essere ottenute attraverso tecniche di gas-cromatografia o spettroscopia infrarossa. Questi risultati potrebbero confortare, o meno, i risultati ottenuti tramite il metodo proposto. Questo aspetto pur non facendo parte di questo lavoro di tesi sarebbe molto utile come possibile sviluppo della metodologia proposta.

Lo studio ha riguardato anche la possibile caratterizzazione del PM al fine della valutazione dei risultati ottenuti attraverso i vari modelli matematici utilizzati per la dispersione, trasformazione e reazione in aria degli aerosol. In particolare sono stati studiati i modelli chimici utilizzati in funzione della loro formulazione. Si quindi cercato di analizzare la confrontabilità e le interazioni tra le risposte delle tecniche analitiche ed i risultati dei modelli.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *M. Ochsenkuhn-Petropoulou et al*, On-line determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by using pyrolysis/GC-MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002
- [2] *H. Schmid et al*, Result of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmospheric Environment*, 2001
- [3] *M. Mastalerz et al*, Analysis of atmospheric particulate matter; application of optical and selected geochemical techniques, *International Journal of Coal Geology*, 1998
- [4] *S. Zappoli et al*, Inorganic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmospheric Environment*, 1999
- [5] *J.G. Watson et al*, Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmospheric Environment*, 2001
- [6] *A. Gelencsér et al*, Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site, *Atmospheric Environment*, 2000
- [7] *D.T. Allen et al*, Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Aerosol Collected in a Low Pressure Impactor (LPI/FTIR): Method Development and Field Calibration, *Aerosol Science and Technology*, 1994
- [8] *Jian Zhen Yu et al*, Charring Characteristics of Atmospheric Organic Particulate Matter in Thermal Analysis, *Environ. Science & Technology*, 2001
- [9] *L.M. Castro et al*, Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, 1999
- [10] *J. Viidanoja et al*, Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀ : 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland, *Atmospheric Environment*, 2002
- [11] *Steven F. Maria et al*, FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over Caribbean, *Atmospheric Environment*, 2002
- [12] *James D. Blando et al*, Issues in the Quantitation of Functional Groups by FTIR Spectroscopic Analysis of Impactor-Collected Aerosol Samples, *Aerosol Science and Technology*, 2001
- [13] *M.P. Fraser et al*, Molecular composition of organic fine particulate matter in Houston, TX, *Atmospheric Environment*, 2002
- [14] *Jian Zhen Yu et al*, Abundance and seasonal characteristics of elemental and organic carbon in Hong Kong PM₁₀, *Atmospheric Environment – Asia*, 2004
- [15] *M.A.K. Khali et al*, Tracers of wood smoke, *Atmospheric Environment*, 2003

- [16] *Chih-Shan Li et Chia-Ho Lin*, Carbon profile of residential indoor PM1 and PM2.5 in the subtropical region , *Atmospheric Environment*, 2003
- [17] *V. Slovak* , Determination of kinetic parameters by direct non-linear regression from TG curves, *Thermochimica Acta* , 2001
- [18] *S. Salvador et al* , Reaction rates for the oxidation of highly sulphurised petroleum cokes : the influence of thermogravimetric conditions and some coke properties , *FUEL*, 2003
- [19] *G.A Stratakis et A.M. Stamatelos* , Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel , *Combustion and Flame* , 2003
- [20] *A. Braun et al* , A study of diesel PM with X-ray microspectroscopy , *FUEL* , 2004
- [21] *A. Duran et al* , An easy correlation to determine soluble and insoluble fractions in diesel particulate matter, *FUEL* , 2003
- [22] *Hiromu Sakurai et al* , On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility , *Atmospheric Environment* , 2003
- [23] *M. Muller-Hagedorn et al*, A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 2003
- [24] *Elisabeth Öström et Kevin J. Noone* , Vertical Profiles of Aerosol Extinction Observed During ACE-2 , *Journal Aerosol Science* , 1998
- [25] *A. Maletto et al*, Profiles of particulate matter size distributions using a balloon-borne lightweight aerosol spectrometer in the planetary boundary layer , *Atmospheric Environment*, 2003
- [26] *David P. Harper et al* , Evaluation of the cure kinetics of the wood/Pmdl bonline , *International Journal of Adhesion & Adhesives* , 2001
- [27] *J.J.M. Órfao et al*, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model , *FUEL* , 1999
- [28] *Joaquin Reina et al*, Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste wood , *Thermochimica Acta*, 1998
- [29] *Imre Salma et al*, Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary , *Atmospheric Environment* , 2004
- [30] *Kwangsam Na et al*, Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California , *Atmospheric Environment*, 2004
- [31] *Finn Palmgren et al*, Characterisation of particle emissions from driving car fleet and the contribution to ambient and indoor particle concentrations, *Physics and Chemistry of the Earth*, 2003

- [32] *B.T. Mader et al*, Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia , *Atmospheric Environment*, 2003
- [33] *J. Piazzola et S. Despiou* , Vertical Distribution of Aerosol Particles Near the Air-Sea Interface in Coastal Zone , *Journal Aerosol Science* , 1997
- [34] *D.D. Krezhova et al*, Investigation of the vertical profile of the aerosol scattering in the atmosphere by multichannel data from space station Mir , *Adv. Space Res.* , 1998
- [35] *D. Nagel et al* , Airborne measurements of vertical profiles of aerosols near Spitsbergen 1995/1996 , *Journal Aerosol Science* , 1996
- [36] *A. Papayannis et al*, Role of urban and suburban aerosols on solar UV radiation over Athens, Greece , *Atmospheric Environment*, 1998
- [37] *Kazuro Iwai*, Correlation between fine particles in the environmental air and causes of disease among inhabitants, 2004
- [39] *G. Lonati*, Size and chemical composition of the fine particulate in the urban area of Milan , 2004